

IMO 규제 선제적 대응을 위한
선광잔류물 특성규명 및 환경친화처리기술 개발

Characterization of deep seabed mine tailings
and development of environmentally-friendly
reduction/processing technologies

2019.02.

제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “IMO 규제 선제적 대응을 위한 선광잔류물 특성규명 및 환경친화처리기술 개발”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2019. 02.

총괄연구책임자 : 형 기 성

참 여 연 구 원 : 고영탁, 김경련, 김경태, 김종욱
나공태, 박상준, 서인아, 손승규
유찬민, 이균우, 정창수, 주세종
최동한, 최진영 (가나다 순)

외부참여연구원 : 김상배 (한국지질자원연구원)
강예희, 김문기, 김여훈, 박준상
박채린, 서연지, 양원석, 유장연
윤현진, 이소정, 이아름, 이지영
정혜령 (가나다 순)

보고서 초록

과제고유 번호		해당단계 연구기간	2018.01.01. -2018.12.31.	단계 구분	
연구사업명	중사업명				
	세부사업명				
연구과제명	대과제명	(바다 되살리기)해양환경 보전 기술 개발 및 해양오염 관리체제 강화			
	세부과제명	IMO 규제 선제적 대응을 위한 선광잔류물 특성규명 및 환경친화처리기술 개발			
연구책임자	형기성	해당단계 참여연구원수	총 : 34 명 내부: 17 명 외부: 17 명	해당단계 연구비	정부: 1,000,000 천원 기업: 천원 계 : 1,000,000 천원
		총연구기간 참여연구원수	총 : 명 내부: 명 외부: 명	총 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원(KIOST)		참여기업명		
국제공동연구					
위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<ul style="list-style-type: none"> - 동태평양 망간단괴 해역과 인도양 해저열수광상 해역 각 30일간 탐사 수행 - 수층별 물리화학자료, 해류 자료, 용존 금속 농도 자료, 생물 자료 획득 - 망간단괴 및 열수광상, 해수, 동식물 플랑크톤 시료 획득 - 광종별 입자크기별 표준시료 제작 - 망간단괴 양광재현 파쇄물 생성량 파악, 입도분석 및 화학분석 - 망간단괴 및 열수광상 잔류물 금속 현장 용출 실험 - 잔류물 투입에 따른 식물플랑크톤 엽록소 형광량 및 개체수 분석 - 잔류물의 동물플랑크톤 활동 영향 관찰 및 사망률 분석 - 잔류물 투입에 따른 현장 요각류(<i>Oncaea venusta</i>) 생존률 및 부화율 분석 - 배양 성공 현장 미세조류(<i>Fragilariopsis doliolus</i>) 최적 배양조건 조사 및 잔류물 독성 평가 활용 - 예비선광실험 및 화학분석을 통한 선광 효율 평가, 문제점 파악 - 저감/처리기술 현황 조사, 기초 실험, 추진방향 제시, 공정 주요 설계 요소 도출 - 자력선별기술 기초실험 및 적용 가능성 평가 - 국제해저기구 및 런던의정서 회의 참석, 관련 동향 파악 및 개발규칙 제정 참여 - 과학자 그룹 및 환경 NGO, 국내 관련 전문가들과의 정보 교환 및 협력 네트워크 구축 					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	선광잔류물; 오염물 처리/저감; 해저금속광상; 해저광업; 해양오염			
	영 어	mine tailings; pollution reduction/treatment; submarine ore deposits; seabed mining; marine pollution			

요 약 문

I. 제 목

IMO 규제 선제적 대응을 위한 선광잔류물 특성규명 및 환경친화처리기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

심해저광업의 가시화에 따른 환경충격 우려 증대로, 국제해저기구(ISA)는 런던의정서 당사국회의 및 국제해사기구와 공조하여 해저자원개발 규칙에 선광잔류물 관리에 대한 규정 제정 작업을 진행하고 있다. 2020년 초안 제정이 예상되는 바, 유리한 국제규정 제정 및 능동적 대처를 위해 판단요소를 조기 도출하고 관련기술을 선점할 필요가 있다. 본 연구는 해저광물개발시 발생하는 선광잔류물의 오염인자를 파악하고, 환경/생물 위해성을 평가하며, 환경영향을 최소화하기 위한 처리기술을 개발하는 것을 목적으로 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 선광잔류물 환경영향평가 기반 연구(잠재적 선광잔류물 획득 및 표준시료 제작, 잔류물 방류 지역 환경자료 획득, 생물위해성 연구를 위한 관심해역 생물 특성 연구, 독성물질 생물/환경위해성 현장 검증 기반 제공, 확산모델 적용을 위한 실험 환경자료 확보)
- 선광잔류물 처리/저감 요소기술 개발(선광잔류물 물리/화학적 특성규명 및 오염인자 인벤토리 구축, 환경영향 분석 및 평가기법 개발, 광종/선광기술별 폐수 특성 및 친환경적 최적 선광공정 확립, 오염물 확산 예측, 환경위해요소 도출 및 환경/생물 위해성 평가, 생물/환경영향 평가 기법 확립 및 생물영향 DB 구축, 선광 및 정화처리 후보기술 도출 및 공정확립)
- 국내·외 환경변화 대응전략 연구(국제해저기구, 런던의정서 및 동 협약 당사국회의, 국제해사기구 동향파악, 해저광물 개발규칙 제정 활동 참여)

IV. 연구개발결과

1. 환경영향평가 기반구축

2018년 3월 5일에서 2018년 4월 3일에 걸쳐 동태평양 망간단괴 실험역 탐사를 수행하였다. 탐사가 이루어진 해역은 크게 BIS, KOMO, Pilot Area, APEI-9, APEI-6의 5개 구역이다. 총 25개의 박스 코어를 통해 퇴적물 및 망간단괴 시료를 획득하였으며, 확보된 망간단괴 시료의 총량은 약 38 kg이다. 2018년 5월 4일에서 2018년 6월 2일에 걸쳐 인도양 해저열수광상 실험역 탐사를 수행하였다. 탐사가 이루어진 해역은 인도양중앙해령중부(MCIR)의 Segment 1-3 일대이다. TV-Grab과 해저면 드렛지를 통해 기반암 및 광석 시료를 채취하였으며, 확보된 시료의 총량은 100 kg 이상이다.

동태평양 망간단괴채광 해역과 인도양의 열수광상 채광해역의 각 3~4개 정점에서 식물플랑크톤 생물량, 개체수 및 군집구성, 그리고 원핵생물의 개체수 및 군집조성의 자료를 확보하였으며, 두 해역 모두 *Prochlorococcus*가 우점하는 전형적인 빈영향 외해역의 특성을 나타냈다.

망간단괴입자 유출의 생태독성평가를 위한 실험생물확보를 위해 현장 플랑크톤의 분리와 배양을 시도하였다. 독성실험을 위한 비교적 우점하고 배양이 오래 유지되는 종은 cyclopoid류인 *Oncaea venusta*, calanoid류인 *Euchaeta indica*였으며, 최종적으로 실험실에서의 배양은 먹이적합성문제로 실패하였다. 더하여 현장에서 분리된 식물플랑크톤은 총 5종 12점의 규조류로 실험실 배양에 성공하여 현재 유지 중에 있다.

동태평양 4개 정점, 인도양 9개 정점에서 CTD를 이용하여 수심별로 해수를 채취하고, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Nd, Pb 등 14개 미량금속 분석을 시행하여 표층에서 저층까지의 수층별 용존 농도 기초자료를 획득하였다. 망간단괴 및 열수광상에 풍부한 Cu와 Zn의 경우 표층에서 저층으로 가면서 농도가 증가하는 경향이 동태평양과 인도양 모두에서 관찰되었다.

2. 요소기술 개발

물리화학적 특성 분석 및 용출/독성 실험 활용을 위해 63-2000 μm , 20-63 μm , 20 μm 이하 크기 오염물질 표준시료를 반복적인 분쇄와 체질로 각각 500-1500 g 제작하였다. 단 큰 사이즈 입자의 경우 시료의 균질성이 떨어지는 것으로 파악되었으며 향후 다양한 환경시료에 대한 안정적인 자료 구축이 이루어져야 한다. 단순파쇄물에 대한 화학분석을 진행한 결과 망간단괴 파쇄물은 입자 크기에 무관하게 매우 균일한 조성을 보였고, 열수광상 파쇄물은 큰 틀에서는 입자 크기별 조성이 유사했으나 Mn, Ni, REE 외 여러 lithophile elements 등이 세립질에 특히 결핍되는 양상을 보였다.

양광과정을 더 효과적으로 재현하기 위한 planetary ball mill을 이용한 망간단괴 파쇄실험 결과, 회수가 까다로운 <20 µm 및 <8 µm 입자의 비율은 시간에 따라, 단괴 집적도에 따라 모두 증가하는 경향을 보였으며 그 양은 채광된 전체 단괴 질량의 최대 10%, 6%에 달할 것으로 잠정 추산되었다. 화학분석 결과 입자 크기에 따른 차이는 역시 크지 않아 세립 잔류물의 회수가 경제적으로도 중요할 것으로 판단되나, Cu, Ni, Co, Mn, Zn 등 유용 금속과 REE가 세립질에 다소 적게 포함되는 경향은 있었다.

망간단괴와 열수광상 입자 크기별 표준시료를 대상으로 동태평양에서 1시간-10일, 인도양에서 1-12시간에 걸친 현장 용출실험을 각각 진행하였다. 분석 결과 해수로의 용출 외에도 흡착 등으로 인한 제거, 초기 용출 후 제거 등 원소별, 잔류물 광종별, 입자 크기별, 농도별로 시간에 따른 용존 농도 변화의 매우 다양한 양상이 관찰되었다.

인도양의 열수광상 채광해역에서 선광잔류물의 영향을 모사하기 위한 광석과 쇄물 첨가실험을 수행하였다. 광석으로는 망간단괴와 열수광상을 이용하였으며, 20 µm 이하와 20-60 µm 사이의 크기를 갖는 파쇄물을 현장 표층 해수에 첨가하여 12시간 동안 식물플랑크톤의 엽록소 형광량 변동을 분석하였다. 그 결과 12시간 동안 노출을 시켰을 때 10-1000 mg l⁻¹의 파쇄물을 첨가한 모든 실험구에서 엽록소 a 형광량의 감소가 나타나 선광잔류물이 해수에 투기되었을 때, 식물플랑크톤의 생물량과 생산력의 감소를 유발할 수 있음을 시사하였다. 이러한 저해도는 잔류물 농도와 노출시간에 비례하는 것으로 나타났으며, 잔류물의 종류와 크기에 따라 다소 저해도와 저해속도에 차이를 보였다.

동태평양과 인도양 해역에서 네트를 수심 200 m에서 표층까지 수직 예인하여 채집한 동물플랑크톤 군집을 대상으로 망간단괴 잔류물의 영향을 검토하였다. 관찰 결과 동물플랑크톤의 부속지와 유영지 등에 잔류물이 달라붙어 유영 및 섭식 활동에 방해로 주는 것으로 나타났으며, 입자 크기가 작을수록 부착이 심했다. 동태평양 실험 결과 20 µm 이상 크기 잔류물에 노출된 경우의 동물플랑크톤 사망률은 대조군과 큰 차이가 없었으나, 20 µm 이하 크기에 노출된 경우 약 20% 정도 사망률이 더 높은 것으로 나타났다. 인도양 실험의 경우 자연 사망률이 높아 선광잔류물의 크기 및 농도에 따른 차이가 뚜렷하지 않았다.

요각류 *Oncaea venusta*를 이용한 승선 독성실험에서, 망간단괴의 3가지 크기입자와 다양한 농도에 노출된 요각류의 생존은 작은 입자에 노출되었을 때 대조군 대비 악영향을 받는 것으로 나타났다. 부화율은 <20 µm 입자에 노출되었을 때 가장 낮게 나타났지만 다른 실험구와 유의적인 차이는 없었다. 망간단괴 용출수는 *O. venusta*의 생존과 부화율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 결과적으로, *O. venusta*는 망간단괴입자의 현장 생물영향평가에 적합한 실험생물로 판단된다.

확보된 식물플랑크톤 중 *Fragilariopsis doliolus*를 독성평가종으로 선정하였고, 염분과 수온 구배에 따른 최적배양조건 실험에서 *F. doliolus*는 24 °C,

34 % 조건에서 최고생장률을 보였다. 최적배양조건하에 망간입자와 용출수 각각의 영향에 따른 *F. doliolus*의 생장률을 실험한 결과, 0.4 g/L 이상의 입자량에서 생물량이 절반 수준으로 감소하였고, 용출수의 영향은 미흡하지만 농도가 높을수록 생물량이 감소하는 것을 확인하였다.

저감/처리기술 분야는 관련 기술 현황 조사 결과와 정화기술 기초 실험 결과를 기초로 전문가 의견을 수렴하여 향후 추진 방안을 제시하였으며, 공정 주요 설계요소를 도출하였다. 망간단괴 입자에는 Mn-Fe-Si-Ni-Cu-Co, Al-Mg-Cr-Zn이 주성분이며 서로 연관되어 분포하는 것으로 나타났고, 대자율은 상자성의 범위를 나타내어 자력분리가 가능한 입자로 확인되었으며 입자 크기가 클수록 대자율이 큰 것으로 나타났다. 자력선별기술의 실제적용을 위해서는 최적조건 도출 및 효율성과 경제성을 높이기 위한 연구가 필수적이다.

3. 제도/환경변화 대응

국제해저기구 이사회 및 총회/이사회에 참석하였고, 이해당사자 설문을 포함, 해저광물 개발규칙 제정에 참여하였다. 런던의정서 과학자그룹회의 및 당사국회의에 참석하고 GESAMP 동향을 파악하였으며 관련 보고서를 입수하였다. Greenpeace, PEW 등 환경 NGO에 연구 결과를 소개하고 협력라인을 구축하였으며, 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹과도 정보를 교환하였다. 또한 기술교류회 등을 통해 국내 관련 전문가들과의 네트워크를 형성하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1단계 연구사업 성과물을 기초로 후속 연구사업 및 2단계 R&D 사업을 창출할 계획에 있으며, 실험실 배양에 성공한 식물플랑크톤은 향후 연구의 생물독성 실험에 활용하고, 장기적으로는 표준 독성실험 생물로 개발하고자 한다. 또한 2단계 R&D 사업에서는 실제 적용 가능한 정화기술을 개발하고 상용화 및 기술이전을 추진하고자 한다. 해저광물자원 이외의 타 육상 및 해양기원 오염물의 분석/추적, 환경영향평가, 생물/환경위해성 평가, 저감/처리에도 결과를 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 한편 선광잔류물의 국제 관리 규정 제정이 예상되는 상황에서 본 과제의 연구개발결과는 앞으로의 전략적 대응을 위한 기초자료로 기능하며, 향후 심해저광물자원 개발권 획득을 위한 준비자료로도 활용될 수 있다.

(주요어: 선광잔류물; 오염물 처리/저감; 해저금속광상; 해저광업; 해양오염)

S U M M A R Y

Characterization of deep seabed mine tailings and development of environmentally-friendly reduction/processing technologies

1. Basic framework for environmental impact assessment

From March 5, 2018 to April 3, 2018, manganese nodule exploration area in the Eastern Pacific was surveyed. The study area is largely divided into five areas: BIS, OMO, Pilot Area, APEI-9, and APEI-6. Sediment and manganese nodule samples were obtained through 25 box coring. The total amount of manganese nodules collected was about 38 kg. From May 4, 2018 to June 2, 2018, submarine hydrothermal deposit exploration area in the Central Indian Ocean was surveyed. The study area encompasses Segment 1 to Segment 3 of the middle part of the Central Indian Ridge (MCIR). The bedrock and hydrothermal mineral ore samples were collected through the TV-Grab and the rock dredge, and the total amount of samples obtained was over 100 kg.

Chlorophyll a concentration, abundance and community composition of phytoplankton and abundance and composition of prokaryotes were analyzed at 3 stations of manganese nodule mining site located in the East Pacific Ocean and at 4 stations of massive sulfide deposit mining site located in the Indian Ocean. In both areas, *Prochlorococcus* was most dominant primary producer, indicating that the study area has a typical oligotrophic characteristics.

In order to obtain the test organisms for the ecotoxicity assessment of manganese nodule, we tried the isolation and cultivations of plankton in the field (CCZ). Cyclopid *Oncaea venusta* and calanoid *Euchaeta indica* were relatively dominant species in the region but we were unsuccessful in culturing the copepods in laboratory for the absence of suitable prey. In addition, 12 strains of 5 diatoms were isolated from the region and have been cultured in laboratory.

The seawater was sampled at four stations in the eastern Pacific Ocean and nine stations in the Indian Ocean by using CTD. 14 trace metals including Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Nd, and Pb was analyzed to obtain baseline data on the concentration of water from the surface to the bottom. In the case of Cu and Zn, which are rich in manganese nodules and hydrothermal deposits, their concentration generally increased from the surface to the lower layer in both the eastern Pacific Ocean and the Indian Ocean.

2. Development of elementary technologies

The standard samples with the size of 63-2000 μm , 20-63 μm , $<20 \mu\text{m}$ or less were prepared by repeated crushing and sieving for both manganese nodule and hydrothermal deposits. However, the homogeneity of the sample was deteriorated in the case of large size particles, and more stable database should be constructed for various samples in the future. The crushed manganese nodule particles showed a very uniform composition irrespective of the particle size, and the different size groups of crushed hydrothermal deposits were also largely uniform in composition. However, Mn, Ni, REE and other lithophile elements had a tendency to be deficient in finer grains.

The breakage of manganese nodules during lifting was experimentally reproduced by using a planetary ball mill. The proportions of $<20 \mu\text{m}$ and $<8 \mu\text{m}$ particles among $<64 \mu\text{m}$ particles tended to increase with both the operation time and the concentration, and were estimated to reach up to 10% and 6% of the total mass of manganese nodules, respectively. The difference of chemical composition between different sizes of manganese nodule tailings was not large, indicating that the scavenging of fine particles is also economically important. Nevertheless, the concentration of valuable metals such as Cu, Ni, Co, Mn and Zn and REE was slightly lower in the finer grains.

Field elution tests were conducted in the East Pacific for 1 hour-10 days and in the Indian Ocean for 1-12 hours, using crushed manganese nodule and hydrothermal deposits, respectively. The results showed various trends of the concentration of dissolved metals that differ by element as well as type, particle size, and amount of tailings.

To understand the effect of mine tailings on primary productivity, manganese nodule and sulfide deposits powders were added to surface seawater samples with monitoring of Chl-a concentration. Chl a fluorescence measured in all experimental bottles, in which various concentrations of powder (10-1000 mg l^{-1}) were added, were significantly decreased after 12 hour incubation, representing that the tailing residual can inhibit phytoplankton growth. The extent of inhibition tended to rise as residual concentration and exposure time increased, and depend on type and size of residuals.

In the toxicity test of manganese nodule using the cyclopoid copepod *Oncaea venusta* on board ship, the survival of the copepod exposed to three sizes of manganese nodule particles ($<20 \mu\text{m}$, A; 20-63 μm , B; 63-2,000 μm , C) at various concentrations was affected compared with the control when exposed to particle A and B. The hatching rate of the copepod exposed to $<20 \mu\text{m}$ particle size was the lowest but there was no significant difference compare with others. The effects of the leachate from the nodule on the survival and hatching rate of the copepod were not found. As a result, *O. venusta* may be a suitable organism to assess the

effects of the particle of manganese nodule in situ bioassay. In addition, the toxicity of hydrothermal deposit particle (<20 µm) and its leachate for the cultured copepod *Tigriopus japonicus* in laboratory were found. 96h-LC50 of the particle and the leachate were 17.5% (0.18 g/L) and 32.1% (0.32 g/L), respectively.

Among the cultured phytoplankton, *Fragilariopsis doliolus* was selected for an ecotoxicity assessment and the species showed the highest growth rate at 24°C and 34‰ according to salinity and temperature gradient. Under the optimal culture condition of *F. doliolus* the effects of manganese particles and its leachate were investigated. As a result, biomass of *F. doliolus* was reduced to half level at 0.4 g/L particle, and the leachate induced a decreased biomass but there was no significant difference.

In the field of remediation treatment for deep-sea mine tailings, followings were conducted in this research: various related technologies were investigated; preliminary experiments were conducted in order to set up the way how to derive remediation technologies; future research plans were suggested based on research results including experts's opinions; important design factors of remediation treatment were also investigated in this research.

The application of magnetic separation technology for the remediation and resource recovery of the wastes from the mining of manganese nodules was studied. Magnetic susceptibility of manganese nodule particles and non-destructive inspection on the individual particles were analysed for verification. Mn and Fe are the major components of the manganese nodule particles with more than 40 kinds of minor elements. The magnetic susceptibility of the manganese nodule particles was paramagnetic and this result showed that the separation/recovery of manganese nodule particles is possible by the magnetic separation technology with the control of the magnetic force. For the application of this technology, it is necessary to further study to find the optimal condition for magnetic field operation and to improve economy and efficiency.

3. Actions in response to regulation/environmental change

We attended the International Seabed Authority Council and Assembly, and participated in the enactment of regulations on the exploitation of submarine mineral deposits. We attended the scientist group meeting and the consultative meeting of the London Protocol, and surveyed the recent trends in GESAMP and obtained relevant reports. We shared our results with NGOs such as Greenpeace and PEW and exchanged information with the scientist groups in ISA/London Protocol. We also established a domestic network with experts in the related field.

(KEYWORDS : mine tailings; pollution reduction/treatment; submarine ore deposits; seabed mining; marine pollution)

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction -----	1
Chapter 2. Status of Related Research and Development -----	5
Chapter 3. Results	
Section 1. Basic framework for environmental impact assessment	
1. Survey of the study area -----	15
2. Acquisition of samples -----	19
3. Characterization of the environment -----	27
Section 2. Development of technologies	
1. Pollutant inventory -----	48
2. Risk assessment -----	85
3. Ore-dressing technologies -----	106
4. Reduction/treatment technologies -----	108
Section 3. Actions in response to regulation/environmental change	
1. Participation in international organizations -----	174
2. Nationwide/global networking and cooperation -----	175
Chapter 4. Accomplishment and Contributions -----	176
Chapter 5. Application Plans -----	180
Chapter 6. References -----	181

목 차

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

- 1. 연구개발의 목적 ----- 1
- 2. 연구개발의 필요성 ----- 1

제 2 절 연구개발의 범위

- 1. 연구개발 최종목표 ----- 3
- 2. 연구개발 내용 및 범위 ----- 3

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 종합현황

- 1. 국내·외 기술수준 ----- 5
- 2. 국내·외 기술개발 현황 ----- 5
- 3. 국내·외 시장 현황 ----- 6
- 4. 국내·외 정책동향 ----- 7

제 2 절 분야별 세부현황

- 1. 환경 연구 ----- 10
- 2. 선광 기술 ----- 10
- 3. 확산 연구 ----- 11
- 4. 물리·화학적 특성 연구 ----- 11
- 5. 생태 위해성 및 생물 독성 연구 ----- 12
- 6. 환경영향 저감/정화처리 기술 ----- 13

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 환경영향평가 기반 구축

- 1. 실효역 탐사

가. 동태평양 망간단괴 해역 -----	15
나. 인도양 해저열수광상 해역 -----	17
2. 연구시료 확보	
가. 선풍잔류물 시료 확보 -----	19
나. 수층별 생물 자료 수집 -----	19
다. 독성실험 생물 확보 -----	25
3. 배출해역 환경특성 규명	
가. 수층별 물리·화학 자료 -----	27
나. 미량 금속 수직분포 -----	28
다. 수층별 해류 자료 -----	48
제 2 절 요소기술 개발	
1. 오염인자 인벤토리 구축	
가. 표준시료 제작 -----	48
나. 선풍잔류물 물리·화학특성 분석 -----	52
다. 오염인자 용출 실험 -----	59
2. 생물/생태 위해성 평가	
가. 선풍잔류물에 따른 식물플랑크톤 군집 반응 -----	85
나. 선풍잔류물에 따른 식물플랑크톤 군집 반응 -----	90
다. 실험생물 독성 -----	94
3. 선풍 후보기술	
가. 예비 선풍법 -----	106
나. 열수광상 예비 선풍 결과 -----	106
4. 저감/처리기술	
가. 관련 정화기술 현황 -----	108
나. 정화기술 기초실험 1 -----	123
다. 정화기술 기초실험 2 -----	151
라. 처리기술 공정 설계 요소 -----	161
제 3 절 제도/환경변화 대응	

1. 국제기구 동향 파악 및 대응	
가. 국제해저기구 -----	174
나. 런던의정서 -----	174
다. 기타 국제기구 -----	174
2. 국내·외 협력 네트워크 구축 -----	175
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	
제 1 절 연구개발목표 달성도	
1. 정량적 성과 -----	176
2. 정성적 성과 -----	177
제 2 절 대외 기여도	
1. 기술적 측면 -----	177
2. 경제·산업적 측면 -----	178
3. 사회적 측면 -----	179
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 -----	180
제 6 장 참고문헌 -----	181

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

심해저광업의 가시화에 따른 환경충격 우려 증대로, 국제해저기구(ISA)는 런던의정서 당사국회의 및 국제해사기구와 공조하여 해저자원개발 규칙에 선광잔류물 관리에 대한 규정 제정 작업을 진행 중이다. 현재 국내외적으로 해저광물자원(망간단괴, 해저열수광상, 망간각 등) 채광 시 선상에서 발생하는 선광잔류물의 양, 물리·화학적 특성, 환경유해성에 대한 정보가 없으며, 친환경적 선광 및 유해물질 처리/저감 기술도 부재하는 상황이다. 2020년 잔류물 관리규정을 포함하는 개발규칙의 초안 제정이 예상되는 바, 유리한 국제규정 및 지침 제정에 능동적으로 대처하기 위해 판단요소를 조기에 도출하고 선광잔류물 관련기술의 조기 개발을 통해 관련기술을 선점할 필요가 있다. 본 연구는 해저광물개발 시 선상에서 발생하는 선광 잔류물의 오염인자를 파악하고, 환경/생물 위해성을 평가하며, 환경영향을 최소화하기 위한 처리기술을 개발하는 것을 목적으로 한다.

2. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

해저 광물자원 선광 후 잔류물의 물리·화학적 특성 파악, 환경 영향 및 유해성 평가, 해양방출에 따른 위해성 평가 등은 증대하는 국제 규제에 대응하여 해양광업을 실현하기 위해 필수적인 기초 자료이다. 해저 광물개발을 위한 규정 제정 시 환경영향에 대한 명확한 과학적 근거를 제시함으로써 지나친 규제에 따른 산업화 지연문제 발생을 최소화하기 위한 기반을 제공할 수 있다. 해저광물 선광 잔류물 분석 및 처리

기술은 해양환경보호와 관련하여 산업적인 파급효과가 큰 분야이지만 전 세계적으로 연구가 미진한 분야로, 기술 및 관련시장 선점을 위한 체계적 기술개발이 필요하다.

나. 경제·산업적 측면

세계적으로 주목받고 있는 해저 광물자원인 망간단괴, 해저열수광상, 망간각에는 금, 은, 구리 등 유용광물이 많이 포함되어 있어 경제적으로 매우 중요하다. 태평양 공해상에 확보한 우리나라 단독탐사광구 내 망간단괴는 연간 300만톤, 100년 이상 생산 가능한 규모로 상업개발 시 매년 2조원 이상의 수입대체 효과가 있을 것으로 예상된다. 해저광물 선광 잔류물에 대한 연구는 이들 자원의 상업적 개발을 위한 필수 연구 분야로 향후 경제적인 효과가 지대할 것으로 기대된다.

최근 환경보호와 생물종다양성 보존에 대한 국제사회의 관심 증대에 따라 해양광물 자원 개발을 위한 국제규범 제정이 확대되고 있다. 폐기물의 해양투기 규제가 예상됨에 따라, 기술 부재로 인해 선광잔류물의 친환경적 처리 및 방류가 선상에서 이루어지지 못할 경우에는 육상으로의 운반비용이 발생해 심해저광업의 효율과 이윤이 감소할 우려가 있다. 그러나 동시에 이는 해저 광업과 함께 부상할 수 있는 미개척 신산업 분야로, 연구개발투자를 통해 관련 시장을 선점하고 주도할 수 있을 것이다. 해양광물자원 개발 잔류물의 저감/처리 기술은 다른 기원 오염물, 특히 규제없이 방치되고 있는 육상 폐광상의 누출 수 처리에도 적용할 수 있는 원천기술이며, 타 육상/해상기원 오염물에 의한 해양오염 진단, 해양환경/생물위해성 평가 등의 해양환경 분야의 신해양산업 창출에 기여할 수 있다.

다. 사회적 측면

친환경적 개발과 환경영향 최소화 노력을 통해 해저광물자원 개발의 잠재적 환경문제에 대한 국제 사회의 우려를 불식할 필요가 있다. 대외적 국가위상 제고와 더불어 해양환경보호에 대한 국민적 자긍심을 고취하고 해저 광업에 대한 홍보 효과로 긍정적인 사회적 관심을 유도할 수 있다. 해저 광업이라는 미래 신산업의 선결기술 개발을 통해 관련 산업 발전과 새로운 일자리 창출 촉진 효과가 기대된다.

제 2 절 연구개발의 범위

1. 연구개발 최종목표

해저광상 개발규칙 제정에 필요한 판단요소 도출을 위한 해저광물자원 선광 잔류물 내 오염물질 특성 규명 및 생물/환경 위해성 평가

- 선광잔류물 오염물질 특성 규명
- 생물/환경 위해성 평가
- 환경영향을 최소화하기 위한 선광 및 처리/저감 후보기술 도출
- 잔류물 관리규정 제정 대응

2. 연구개발 내용 및 범위

가. 선광잔류물 환경영향평가 기반 연구

- 잠재적 선광잔류물 획득 및 표준시료 제작
- 잔류물 방류 지역(표층, 방류예상 수심대) 환경자료 획득
- 생물위해성 연구를 위한 관심해역 생물 특성 연구
- 독성물질 생물/환경위해성 현장 검증 기반 제공
- 확산모델 적용을 위한 실험역 환경자료 확보

나. 선광잔류물 처리/저감 요소기술 개발

- 선광잔류물 물리/화학적 특성규명 및 오염인자 인벤토리 구축
- 환경영향 분석 및 평가기법 개발
- 광중/선광기술별 폐수 특성 및 친환경적 최적 선광공정 확립

- 오염물 확산 예측
- 환경위해요소 도출 및 환경/생물 위해성 평가
- 생물/환경영향 평가 기법 확립 및 생물영향 DB 구축
- 선광 및 정화처리 후보기술 도출 및 공정확립

다. 국내·외 환경변화 대응전략 연구

- 국제해저기구, 런던의정서 및 동 협약 당사국회의, 국제해사기구 동향파악
- 해저광물 개발규칙 제정 활동 참여

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 종합 현황

1. 국내·외 기술수준

해저광물자원의 상업적 개발은 저층생태계를 교란하고 유용광물의 선광 과정에서 다량의 잔류물을 발생시켜 환경오염을 야기할 가능성이 크다. 심해저 광업의 상업화가 가시화(노틸러스 - 해저열수광상(2018); 록히드마틴 - 망간단괴(2020))됨에 따라 과학자 그룹 및 환경단체를 중심으로 해저광물자원 개발 후 발생하는 잔류물의 해양 방류와 그에 따른 해양환경파괴에 대한 우려가 확대되고 있다. 국제해저기구(ISA)는 ‘선광 잔류물을 최소화하기 위한 관련 규정’을 국제해양법에 명시된 ‘해양환경의 보호와 보존’조항에 근거하여 관련 국제기구(IMO/London Convention)와 공조하여 개발규칙에 포함하기 위해 제정작업을 진행 중이다. 세계 각국이 망간단괴, 해저열수광상, 망간각 등 주요 해저 광물자원에 대한 개발을 준비하는 상황에서, 개발 시 발생될 잔류물의 양, 물리·화학적 특성, 환경유해성에 대한 연구가 아직 진행되어 있지 않으며, 친환경적 처리기술도 확립되어 있지 않다. 해저 광물자원의 상업개발을 위해서는 개발 시 선상에서 발생하는 선광잔류물 처리에 대한 규제에 대비한 친환경적 처리/방류기술 확보가 필수적이며, 국제기구를 중심으로 이루어지고 있는 방류물 처리 규정 및 지침 제정에 적극적으로 대처하고 친환경 해저광물자원개발 시장 선점을 위한 원천기술을 개발할 필요가 있다.

2. 국내·외 기술개발 현황

국제적으로 G7 정상회담 선언('16.06), EU 유럽위원회(European Commission, '16.02) 및 심해저 광업 환경연구 국제프로그램은 해양광물자원 친환경개발을 위한 환경연구 강

화를 선언하고, 선풍 잔류물의 잠재적 유해 화학물질 파악과 이들의 수층환경 및 생태계에 미치는 영향 규명 연구를 계획하고 있다. MIDAS(Managing impacts of deep sea resources exploitation)와 심해 환경관리 이니셔티브(Deep Ocean Stewardship Initiative: DOSI) 등은 해양광물자원의 개발이 유발할 수 있는 환경충격 중 선풍잔류물의 잠재적 유해 화학물질 파악과 이들의 수층환경 및 생태계에 미치는 영향 파악에 대한 연구를 수행 중이며, 프랑스 IFREMER 또한 '21년까지 선풍잔류물 처리 관련 연구를 수행할 예정이다.

현재 우리나라에서는 한국광해관리공단을 통해 육상광상개발로 인한 피해를 저감하고 환경영향을 최소화할 기술 및 정책을 개발하고 있으나, 심해저광물자원 개발에 따라 선상 처리가 불가피한 선풍잔류물의 특성파악 연구나 환경 친화적 저감처리 방법에 관한 연구는 이루어지고 있지 않다. 현재까지 개발 잔류물 처리와 관련해서 국내에서 수행된 연구는 동태평양 망간단괴 개발사업에서 수행된 잔류물의 확산 기초연구 및 방류수심 결정 연구가 유일하다(해양수산부, 2010).

3. 국내·외 시장 현황

해저광물자원은 육상자원 고갈에 따른 관심 증가 및 개발 가시화로 시장 형성단계에 진입하였다. '11년 이후 민간기업(록히드마틴(영국), 노틸러스(캐나다), GSR(벨기에), Ocean Mineral Singapore, 오광그룹(중국))의 심해저광업 적극참여는 해저광물자원 개발이 이윤창출을 위한 사업이 되고 있음을 시사한다. 노틸러스사는 파푸아뉴기니 배타적 경제수역에 해저열수광상 개발권을 확보하고 '18년 상업개발을 목표로 채광선 및 채광기의 건조를 완료한 상태이며, 록히드마틴(UK Seabed)사는 '20년 망간단괴 상업개발 개시를 목표로 사업을 추진 중이다. '17년 일본 국영기업 JOGMEC은 자국 EEZ 내 분포하는 열수광상에 대한 파일럿 통합채광시험에 성공함으로써 해양광물자원 개발 예상시기를 앞당겼으며, 벨기에, 중국 기업 등은 망간단괴 채광기술 개발을 위해 해양플랜트 및 채광로봇회사 등을 인수하고 개발단계 진입을 위해 노력 중이다. 특히 중국의 국영기업(CSR, Zhuzhou Electric Locomotive Co., Ltd.)은 심해저 채광기술 격차를 단기간에 해소하기 위해 영국의 심해열수광상 채광로봇회사(Specialist

Machine Developments) 인수('15, 1억9천만 US\$)하기도 하였다.

해양수산부는 미래자원 확보를 목표로 “태평양 심해저광물자원 개발사업”과 “남서태평양/인도양 해양광물자원 개발사업”을 국가 R&D로 수행하고 있으며, 공해상에 망간단괴, 해저열수광상, 망간각 등에 대한 3개의 탐사광구와 서태평양 도서국 EEZ 내 2개의 해저열수광상 탐사광구를 확보하였다. 총 광구는 대한민국 면적보다 1.2배 가량 넓은 11만 5천km² 규모(Fig.)에 해당한다. 망간단괴는 개발유망광구 확보(7.5만 km², '02) 및 지속적 정밀탐사('94-'15)를 통해 우선채광후보지역을 선정(2만 km², '10)하고 개발도면을 작성(1천 km², '15)하였으며, 우리나라 광구지역에는 5억 6천만톤의 망간단괴가 매장되어 있는 것으로 추정된다.



Figure 2.1.Korean exploration rights for submarine mineral resources

3. 국내·외 정책동향

가. 국제해저기구

2016년 10월 현재까지 공해상에 분포하는 광물자원에 대한 28건의 탐사권(망간단괴(17), 해저열수광상(6), 망간각(5))이 승인되었다. 2012년 대부분의 망간단괴 광구가 위

치한 태평양 클라리온-클리퍼톤 해역의 환경 및 종다양성 보호를 위한 해양환경관리 계획을 채택하였으며, 해저광물개발 환경영향평가를 위한 생물환경자료 표준화를 위해 3회의 저서생물 종조성 표준화 워크숍을 개최(초대형저서생물('13.6, 독일), 대형저서생물('14.11, 한국), 중형저서생물('15.12, 벨기에))하고 이를 종합하여 저서생물 연구 권고안을 작성하였다.

망간단괴 개발을 위해 '11년 개발규칙 제정 작업을 시작하였으며, '20년까지 초안제정을 완료하고 개발규칙 확정과 함께 개발권을 발급할 예정이다. 망간단괴 개발규칙에는 “선광 잔류물을 최소화하기 위한 관리 규정”을 포함할 예정이며, IMO와 London Convention/Protocol에서 “채광잔류물의 처분 및 보관에 대한 규정”을 제정하지 않을 경우, 해양법협약에 명시된 “해양환경의 보호와 보존” 조항에 근거하여 국제해저기구는 독자적으로라도 개발규칙에 관련규정을 포함할 계획에 있다.

나. 런던의정서

해양폐기물 문제를 가장 폭넓게 다루고 있는 런던의정서는 사전예방원칙을 토대로 해양투기로 인한 해양환경 오염을 방지/감소/제거하기 위한 추가적인 조치를 취하도록 규정하고 있다. 하지만 해저광물자원 탐사, 개발, 해상가공 과정에서 발생하는 폐기물의 처분이나 저장은 런던의정서 규정에 적용되지 않는다(런던의정서 제 1조 4.3항). 이에 그린피스(Greenpeace)는 광미(mine tailing)의 해양 및 하천 방류가 환경에 악영향을 미치는 것에 대한 우려로 광미에 대한 국제법적 해석 및 과학적 관리 필요성을 제기하였고, 2013년 런던의정서 관할범위와 관련된 사안 논의를 시작으로 국제해저기구와의 협력 필요성이 인식되었다.

2014년 국제해사기구 대표단이 런던의정서 당사국 총회에 참석하여 두 기구 간 중복/공백 부분을 조정할 규정 및 기술체계개발 필요성을 강조함에 따라, 현재 런던협약/의정서 범위에 포함되지 않은 해저광물자원 탐사 및 개발과 관련한 사안을 재검토하는 작업이 본격화되었다. 2014년 국제해저기구 사무차장의 런던의정서 당사국총회 발표 후 런던협약 당사국이 국제해저기구를 통해 UNCLOS 제 11부에서 규정한 국가 관할권 제한을 넘어선 대양저 체제에 따라 심해저 활동을 통제해야 한다는 데 상호 공감대가 형성되었다. 이후 2015년 3월 런던의정서 과학그룹회의에서는 심해광물자원

개발 시 발생할 선광 잔류물이 해양환경에 미치는 영향을 이해하기 위한 워킹그룹을 결성을 결정하였으며, 국제회의와 워크숍 프로그램 개발, 육상광산에서 발생하는 광미의 처리에 관한 우수사례, 세계 각국의 지침 및 입법에 관한 정보 수집, 우수사례와 기존 지침 사이의 간극을 확인하는 작업을 계속할 것에 합의(IMO LC-LP.1/Circ.65, Circ.69)하였다. 또한 국제해저기구와 협력하여 선광잔류물 관련 규제 틀을 개발하기로 결정하였다. 2015년 10월 당사국총회에서는 GESAMP(해양환경보호의 과학적 측면에 관한 전문가 합동그룹)와의 협업을 통해 심해저 선광잔류물 처분에 대한 우수사례, 기존지침, 입법정보수집 작업을 임무로 하는 작업반을 설립(IMO LC 37/16)하였으며, 2016년 4월 과학그룹회의에서는 “심해저채광에 대한 환경관리”를 주제로 심해저 광산 보유국(피지 등) 중심의 5개국 발표를 통해 심해저 활동에 따른 환경관리 필요성을 재확인(IMNPO LC/SG 39/16)하였다. 2016년 9월 합동당사국총회에서는 심해저자원 탐사, 개발, 이용에 따른 오염방지를 위한 런던협약/의정서와 GESAMP 실무작업반 위임사항을 제기하는 작업을 개시하도록 지시(IMO LC 38/WP.1)하였다.

다. 주요국 동향

2015년 4월 프랑스 미래혁신 2030위원회는 심해저광업을 7대 유망산업의 하나로 선정하고 혁신 프로젝트 추진(1단계), 친환경 비용 효율적인 파일럿 심해채광시스템 구축(2단계), 2016년 산업화 추진결정 및 지원(3단계)하기로 결정하였다. 2015년 6월 G7 정상회담 선언에서는 공해상 심해저광업의 개시를 기정 사실화하였으며, ISA 망간단괴 개발규칙에 환경보호 강화 필요성을 명시할 것을 요구하고 친환경개발을 위한 환경연구 강화를 선언하였다. 2016년 2월 EU 유럽위원회(European Commission)는 산업계, 연구기관이 참여하는 컨소시엄을 구성하여 탐사, 개발, 환경문제 등을 포괄적으로 연구하는 심해광업프로젝트(Blue Nodules project)를 개시하였다. 2013년 발족한 DOSI는 우선 해결해야 할 과제로 심해자원개발 시 발생하는 잔류물 배출 장소에 대한 환경이슈를 선정하였으며, 2015년 일본(JAMSTEC)과 프랑스(IFRAMER)간의 과학협력사업 일환으로 진행된 해저 열수광상개발에 따른 생태계 기반 환경관리 방안 워크숍(EcoDeep-SIP Workshop - The Crafting of Seabed Mining Ecosystem-Based Management)에서는 해저열수광상 개발 시 우려되는 주요 환경영향 의제로 개발 잔

류물의 영향규명, 모니터링, 평가 및 완화방법에 대해 심도있게 논의하였다.

라. 국내 동향

해양수산부는 해저광물자원의 상업적 개발 토대 구축을 위해 심해저광물자원개발 국내법 초안을 발의('17)하고 추진주체 설정 및 민간기업 참여를 위한 비즈니스 모델을 개발중이다. 또한 수저준설토(육상폐기물 포함) 해양배출에 따른 환경영향 최소화 및 런던의정서 당사국 보고 의무(배출해역 환경상태 보고) 준수를 위해 “폐기물 해양배출 종합관리시스템 구축”사업을 수행중이다. 전세계적으로 해양의 과잉개발 등으로 해양생태계 파괴가 가속화됨에 따라, 해양수산부는 유엔 생물다양성협약 당사국 총회의장국으로서 지속가능한 해양자원의 활용과 해양생태계 보존을 위한 정책 개발 및 연구 지원에 나서고 있다.

제 2 절 분야별 세부 현황

1. 환경 연구

선광잔류물의 방류에 관한 관리규정이 부재하는 상황에서 망간단괴 상업생산을 위한 기술개발은 자원개발에 초점을 맞춰 진행되었기 때문에, 환경문제를 야기할 수 있는 선광잔류물과 같은 폐기물의 처리에 대한 연구는 매우 부족하다. 지금까지는 망간단괴 개발에 따른 환경영향 평가를 위한 기초 환경자료를 확보하였으며, 수층 내 생물활동 및 장기관측 자료 분석결과를 토대로 환경충격을 최소화하기 위한 심층수와 퇴적물의 배출 수심을 1,200m로 결정하였다. 한편 통가 EEZ 내 해저열수광상에서는 2회의 ROV 탐사를 통해 열수광체를 확인하고 열수분출구 주변의 생물상 분포연구를 수행하였으며 환경영향평가서를 작성하였다.

2. 선광 기술

광석만 분리된 상태로 채취가 가능한 망간단괴는 별도의 선광작업 없이 일정한 크기를 기준으로 입도 분리 후 잔류물을 방류하는 것이 경제적인 것으로 평가되나, 아직까지 선광기술 개발연구가 수행된 바 없다. 한편 지금까지 열수광상에 함유된 광석광물 회수를 위해 국내에서 실시된 연구로는 성인이 유사한 육상광물을 토대로 개발된 일부 방법이 있으나, 부유선별기술을 적용한 방연광과 황철광의 분리 가능성, 해수를 사용한 광석광물 회수 가능성, 특정한 광물(중정석)의 단체분리가 가능한 최대 입자크기 조사 등 기초 연구수준에 불과하다. 또한 육상광상과 구별되는 상호 수반특성(구성광물의 다양성 및 입자크기)을 반영한 해저광물 대상의 선광기술 개발이 요구된다.

3. 확산 연구

망간단괴와 같이 선상으로 올라온 심해 퇴적물의 해양 배출 시 거동을 규명하기 위해 표층, 중층, 해저면 등 다양한 수심에서 대푯값을 이용하여 모의실험을 수행한 결과 수심 1200 m에 배출된 잔사는 해류가 강한 방향을 따라 최대 8 km까지 확산되며, 부유성분은 10 km 이상 넓은 구역까지 수평 확산되는 것으로 파악되었다. 현재 해양환경에서의 유해물질 거동파악 기술은 확립되어 있으며, 모형의 적용을 통한 이동-확산 예측을 위해 적절한 입력 변수자료가 확보될 시 방류된 잔류물의 거동 예측이 가능하다. 하지만 현재 개발된 모델에 의해 예측된 결과의 현장 검증은 이루어지지 않았다. 유해물질이 환경에 미치는 영향을 정확히 규명하기 위해서는 다양한 채광 및 선광 시나리오에 따른 잔류물 거동 파악기술 개발이 필요하다.

4. 물리·화학적 특성 연구

국내외적으로 선광 잔류물의 입자크기와 화학적 특성에 대한 연구결과가 부재하며, 입자크기별 광물 내 유용금속과 불순물 등에 대한 인벤토리 구축이 되어 있지 않다. 다만 망간단괴가 분포하는 동태평양 해역 퇴적물의 입도, 밀도, 지질공학적 특성, 화학조성, 중금속 함량과 망간단괴의 물리적 특성 및 금속함량(중금속 포함)에 대한 연구가 수행된

바 있다. 또한 해수, 해저광물, 퇴적물 등 개개의 지화학 조성 연구 결과가 존재하지만, 이들을 모두 포함한 선광 잔류물에 대한 중금속 분포 특성은 정립되어 있지 않다. 해양 환경/생태계 영향 평가 시 외국의 가이드라인 및 평가기준을 활용해야 하는 상황이며, 이러한 가이드라인도 해저광물자원 개발기인 오염물에 대한 이해가 적어 바로 적용되기는 어렵다. 해저광물이 존재하는 대양의 중금속 농도는 극히 낮으므로 선광 과정에서 광물에서 해수로 용출되는 중금속의 기여율을 산정하기 위해서는 극저농도의 해수 내 금속분석 기법 확립이 필요하다. 정립된 분석기법은 향후 환경·생태계 영향평가에 새로운 추적자로 활용성이 높을 것으로 판단된다. 국내·외적으로 선광 잔류물 중 작은 사이즈로 분쇄된 광물, 해수, 저층 퇴적물에 공통적으로 적용가능한 중금속 분석방법이 존재하지 않으므로, 선광잔류물 내 중금속의 정밀한 분석기술 개발이 필요하다. 일부 선광잔류물에 대한 중금속 용출 특성을 파악하기 위한 자료들이 제시되고 있으나, 표준화되지 않은 방법을 사용하거나 극단적인 조건변화에 대해 고려하고 있으므로 실제 환경을 고려한 용출특성의 파악이 요구된다.

5. 생태 위해성 및 생물 독성 연구

선광잔류물의 해양배출 독성 평가기법 및 기준이 마련되어 있으며, 육상 및 연안 선광 배출수의 위해성에 대해서는 다양한 보고가 있다. 그러나 원양 심해 환경에서 선광 잔류물의 생물/생태 위해성에 대해서는 연구된 바 없다. 폐기물의 해양배출 가능성을 평가하기 위해 발광박테리아와 저서성 단각류 등을 이용한 생물독성시험 기준이 채택되어 있고 (해양환경공정시험기준), 이들 기준생물을 이용하여 중금속, 유기금속, 유기화합물 등과 같은 유해물질의 독성과 배출수, 지하수, 공극수, 폐기물 및 해양 배출 물질에 대한 독성 평가가 가능하다. 국내 폐기물 배출 해역에서는 채취한 퇴적물의 공극수나 해수 용출액을 이용하여 독성시험을 실시함으로써 배출해역에 대한 퇴적물 위해성을 평가하고 있다. 독성평가 결과는 투기해역의 군집 결과 해석에 반영될 수 있으며, 저서군집의 교란 원인을 판단하고 배출 해역의 목표 환경관리를 위한 모니터링 지침서 작성을 위한 기반으로 활용될 수 있다. 식물플랑크톤, 동물플랑크톤(윤충류, 요각류) 치어를 이용하여 다양한 수준의 독성평가를 실시하며, 이러한 평가 결과는 화합물의 통합독성 및 상승효과

(synergistic effect)등을 평가할 수 있어 해양배출 폐기물에 대한 지침을 제시하는 데에 유용하다. 소형(중형)생태계와 같은 인공생태계에서의 생물군집 연구를 통해 오염물질이 실제 생태계 군집에 미치는 영향을 예측할 수 있다. 육상 및 해상에서 이루어지는 선광 배출수에 대한 위해성이 언급되어 왔으며, 특히 육상 광산의 배출수(산폐수)에 대한 처리 및 생물 위해성에 대해서는 국내외적으로 다양한 환경에서 연구가 진행되었다. 하지만 해저광물 개발과 관련해서는 환경영향평가를 대비한 생물 서식지 및 서식 생물의 분포에 관한 연구만 진행되어 있으며, 생물독성에 대한 연구는 전혀 수행되지 않았다.

6. 환경영향 저감/정화처리 기술

해양폐기물 문제를 가장 폭넓게 다루고 있는 런던의정서의 경우 해저광물자원 탐사/개발이나 해상가공으로부터 직접 발생하는 폐기물의 처분/저장은 규정 대상 밖에 있다(런던의정서 제1조 4.3항). 육상광업이나 연근해 해저자원 개발에 따른 폐기물의 방류가 적절히 규제되지 않고 있으며, 관련 기술도 초보단계에 머무르고 있는 실정이다. 금속광상의 선광 잔류물에는 각종 금속원소를 포함하는 오염물질이 존재하며 직, 간접적으로 수질과 수생태계에 악영향을 미치고 있는데, 특히 시안화물, 중금속, 산성배수가 주된 생물영향 인자로 파악된다. 관련 연구 및 기술로 한국해양과학기술원에서는 오존과 미세기포를 적용하여 OH 라디칼의 효과를 최적화 시킨 고도산화처리(Advanced oxidation process) 공정에서 유기물 처리과정에서 일부 중금속(Cu, Zn, Cd) 등 유해화학물질의 동시 처리가 가능함을 규명(국내 특허등록 10-1426516, 대한환경공학회지 36(12), 851-857, 2014)하였고, 독립적 처리기능을 가진 모듈을 복수로 구성하여 정화사업 현장으로 이동, 배치, 연결, 분리, 재배치가 용이하게 설계된 “모듈식 수저퇴적물 정화처리 시스템 및 공법”(국내 특허등록 제10-1590037, 국제특허출원 PCT/KR2015/00790)을 개발함으로써 최적화 정화시스템 및 공법을 제시하였다. 또한 오염토양 및 퇴적물의 효율적인 정화처리를 위한 퇴적물의 분급방법으로 “사이클론을 이용한 입자분급 시험장치 및 이를 이용한 시험방법”(국내 특허등록 제10-1569072호)을 제시한 바 있으며, “모듈식 사이클론”을 통해 최적의 분급 효율을 갖는 사이클론에 대한 내용을 개발하였다(특허등록 10-1656859). 또한 자력선별기술을 이용한 퇴적물 및 준설토에 포함된 TBT 방어도료 및 금속 오염물질

제거 연구(Choi et al., 2014) 및 관련기술개발(특허 제 10-1557649호), 화산회토가 포함된 해빈토양에 자서 중금속이 포함된 입자들을 선별, 수집하여 유용한 재료로 이용하는 기술 개발(특허 제 10-1473314호) 등이 이루어져 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 환경영향평가 기반 구축

1. 실해역 탐사

가. 동태평양 망간단괴 해역

KODOS18-01 항차의 일부로 참여하여 2018년 3월 5일에서 2018년 4월 3일에 걸쳐 동태평양 망간단괴 실해역 탐사를 수행하였다. 탐사에 활용한 선박은 미 해군이 소유하고 하와이대학 해양센터에서 운영하는 R/V Kilo Moana(3,060 IGT)이며 하와이 호놀룰루에서 출항하여 캘리포니아 샌디에이고에 입항하였다(Fig. 3.1.1.1).

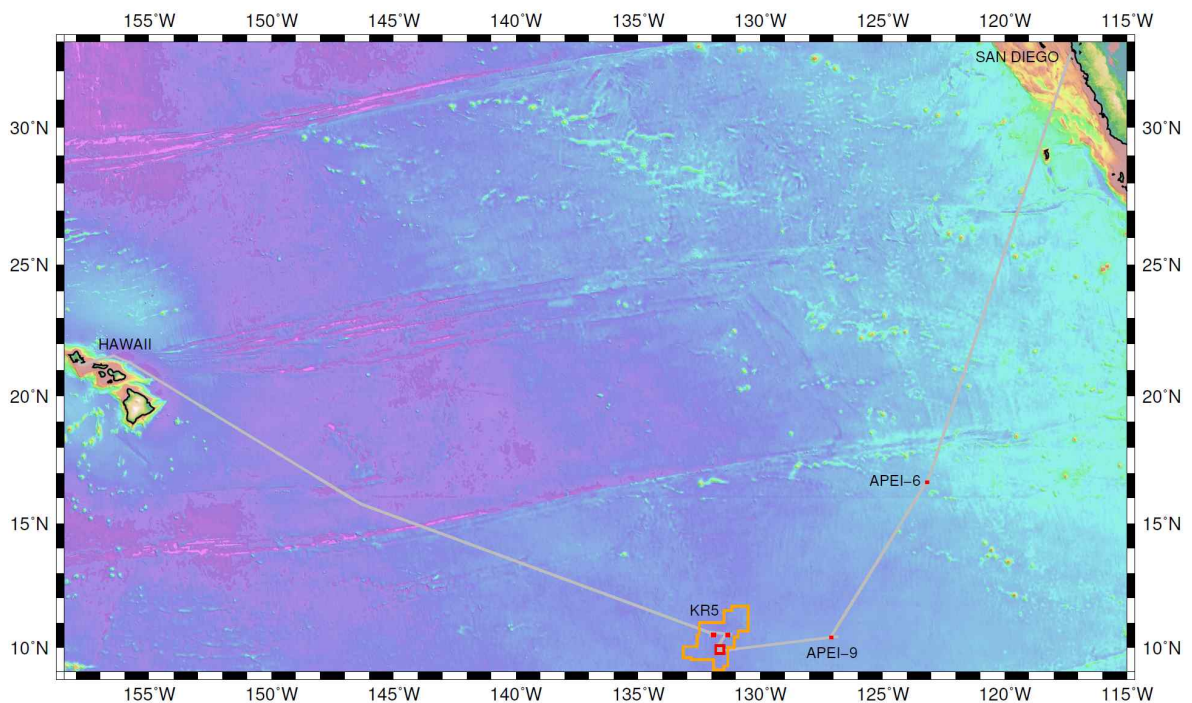


Figure 3.1.1.1. Map of the navigation route and exploration areas of KODOS18-01 cruise

탐사가 이루어진 해역은 크게 5개 구역으로 BIS, KOMO, Pilot Area, APEI-9, APEI-6이며 각 구역의 위치 등 세부사항은 다음과 같다.

> BIS (98.1km²)

Longitude: 131 58.2 W - 131 52.8 W / Latitude: 10 27.3 N - 10 32.7'N

> KOMO (99.2km²)

Longitude: 131 22.68 W - 131 17.22 W / Latitude: 10 27.3 N - 10 32.7 N

> Pilot Area (1,333.71km²)

Longitude: 131 22.68 W - 131 17.22 W / Latitude: 10 27.3 N - 10 32.7 N

> APEI-9 (36.34km²)

Longitude: 127 08.4 W - 127 04.8 W / Latitude: 10 22.8 N - 10 25.8 N

> APEI-6 (30.03km²)

Longitude: 123 12.0 W - 123 08.64 W / Latitude: 16 36.0 N - 16 38.724 N

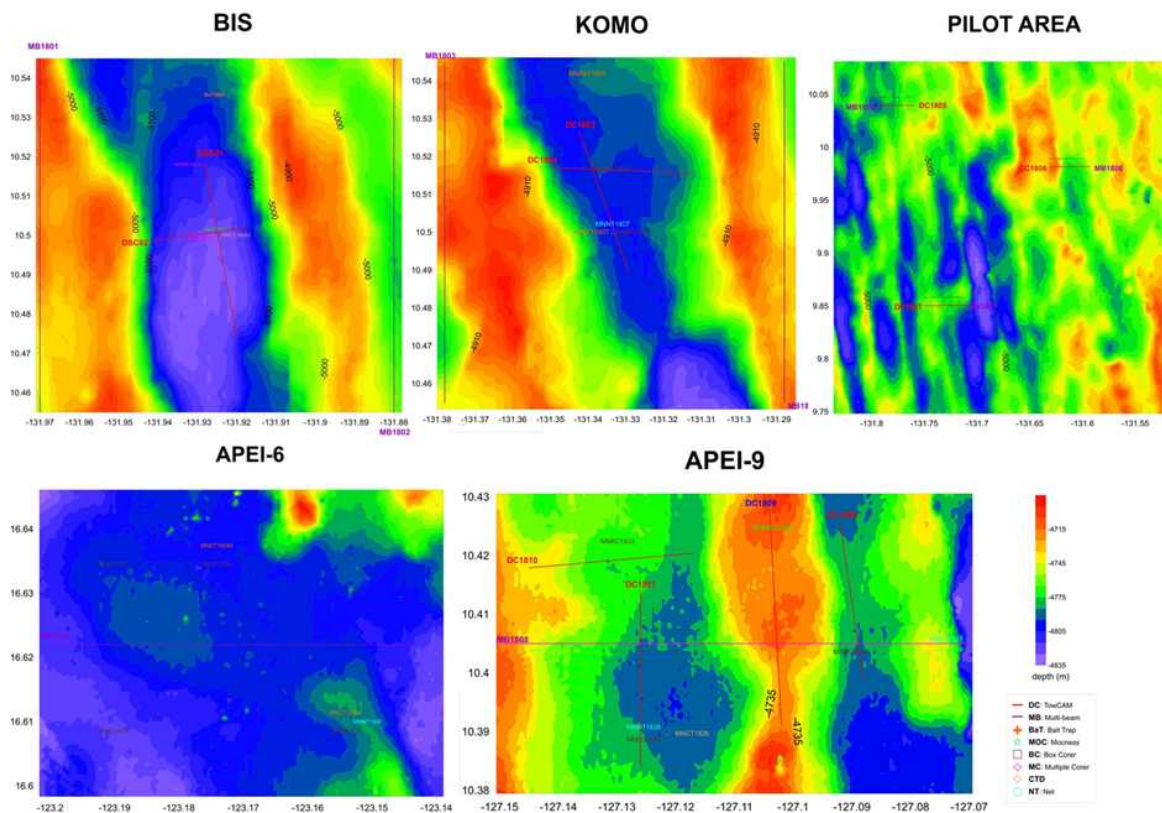


Figure 3.1.1.2. Bathymetry map and sampling locations (KODOS18-01)

나. 인도양 해저열수광상 해역

CIR2018 Cruise의 일부로 참여하여 2018년 5월 4일에서 2018년 6월 2일에 걸쳐 인도양 해저열수광상 실험역 탐사를 수행하였다. 탐사에 활용한 선박은 한국해양과학기술원에서 운영하는 R/V ISABU(5,900 IGT)이며 모리셔스 포트루이스에서 출항, 같은 곳으로 귀항하였다.

탐사가 이루어진 지역은 중앙인도양해령 중부(MCIR)을 구성하는 6개의 first-order segment 중 북부의 Segment 1, Segment 2, Segment3(각각 Cluster 1, 2, 3에 대응)에 해당하며, 추가적으로 Segment 1과 2 사이 Vema 변환단층에 인접한 transverse ridge에서 탐사를 수행하였다(Figs. 3.1.1.3. & 3.1.1.4). 각 지역의 위치 사항은 다음과 같다.

> Cluster 1

Longitude: 68 07.9 E - 68 16.9 E / Latitude: 08 09.7 S - 08 15.3 S

> Cluster 2

Longitude: 66 39.0 E - 66 45.2 E / Latitude: 09 44.8 S - 09 50.7 S

> Cluster 3-1

Longitude: 66 29.7 E - 66 41.4 E / Latitude: 10 39.3 S - 10 56.0 S

> Cluster 3-2

Longitude: 66 23.5 E - 66 35.5 E / Latitude: 11 05.3 S - 11 26.3 S

> Transverse Ridge

Longitude: 67 30.0 E - 67 10.0 E / Latitude: 09 07.4 S - 09 24.8 S

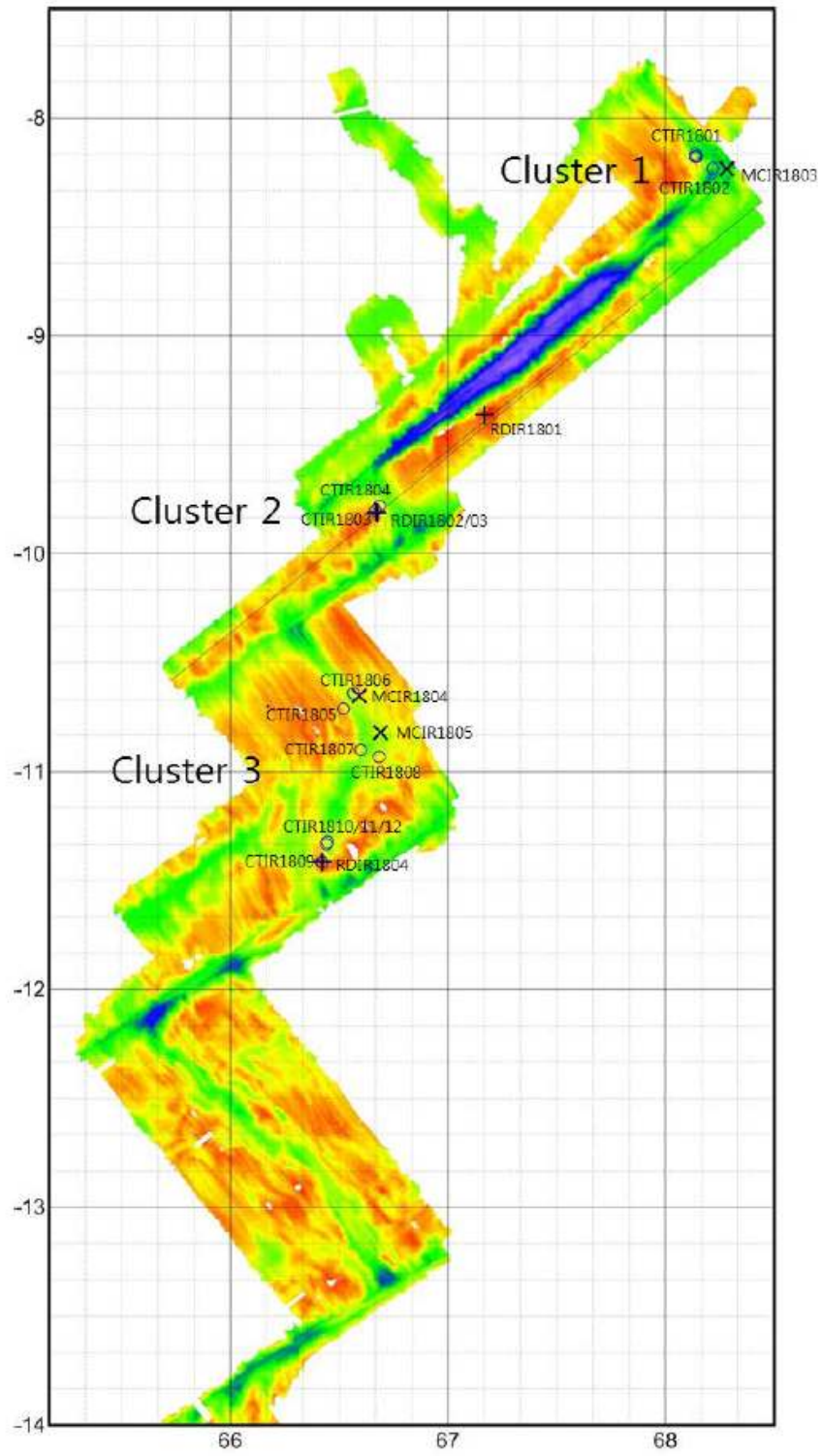


Figure 3.1.1.3. Overview of the exploration areas of CIR2018 cruise

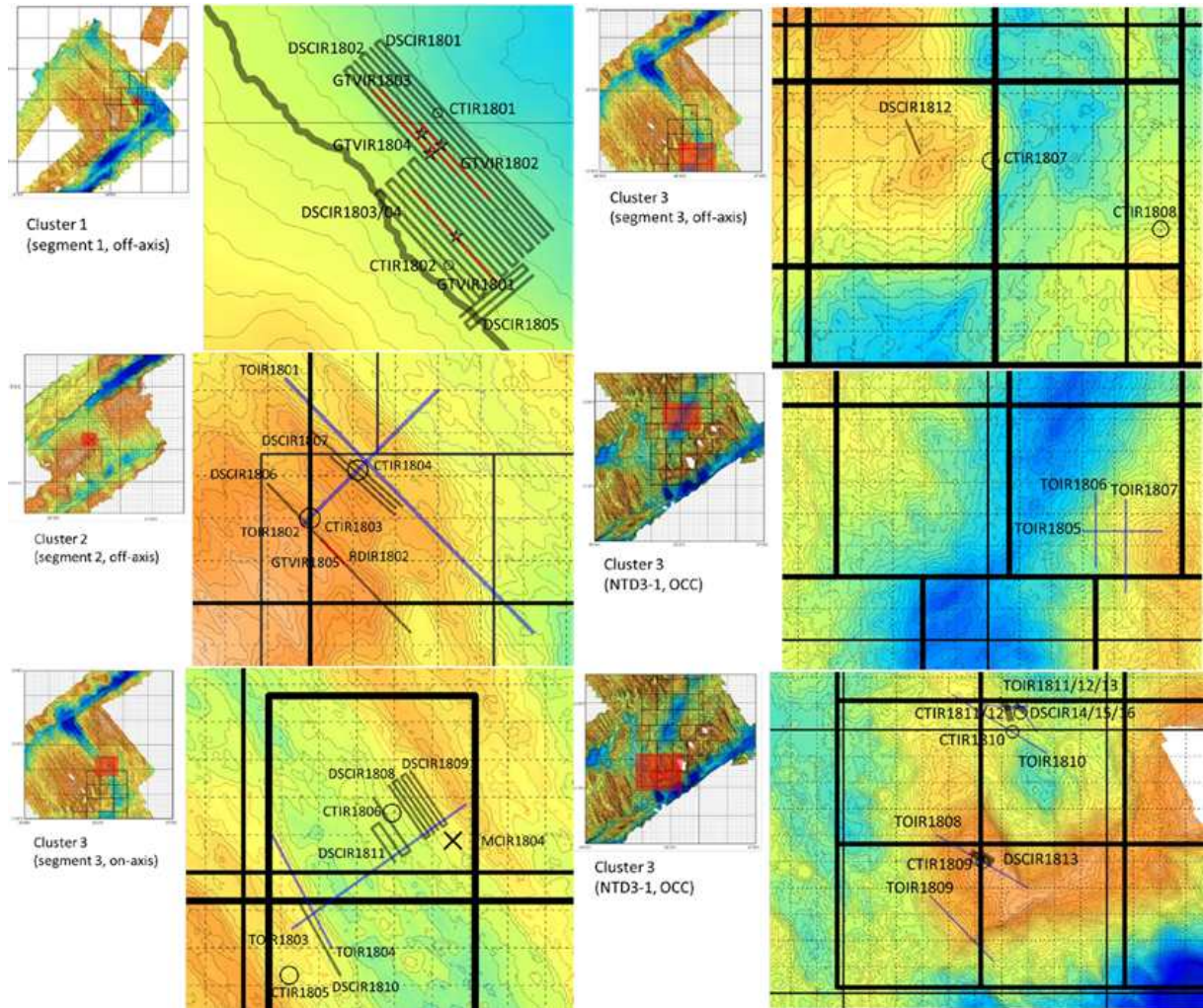


Figure 3.1.1.4. Detailed map of each exploration area and the sampling locations (CIR2018)

2. 연구시료 확보

가. 선광잔류물 시료 확보

(1) 동태평양 망간단괴 해역

보존지역(KOMO), 환경충격시험지역(BIS), 파일럿지역(Pilot 1, 2, 3) 및 APEI-6, APEI-9 지역에서 총 25개의 박스 코어를 통해 망간단괴 및 퇴적물 시료를 확보하였다(Table 3.1.2.1). 확보된 망간단괴 시료의 총량은 약 38 kg이다.

Table 3.1.2.1. Sampling locations in East Pacific Ocean

사이트	Lat.(N)	Lon.(W)	망간단괴 질량	비고
MNBC1804	10°30.06780'	131°55.56720'	680	BIS
MNBC1803	10°31.08000'	131°55.67700'	2090	BIS
MNBC1806	10°31.00620'	131°20.35260'	2440	KOMO
MNBC1807	10°30.01080'	131°20.00580'	1080	KOMO
MNBC1807-1	10°30.01260'	131°19.99860'	1660	KOMO
MNBC1808	10°02.36700'	131°47.47140'	2400	Pilot1
MNBC1809	10°02.36160'	131°47.26680'	0	Pilot1
MNBC1810	10°02.38980'	131°46.58400'	2640	Pilot1
MNBC1811	10°02.38800'	131°45.80460'	2060	Pilot1
MNBC1815	09°58.90200'	131°36.13320'	1810	Pilot2
MNBC1814	09°58.89840'	131°36.62580'	1510	Pilot2
MNBC1813	09°58.92000'	131°37.11900'	120	Pilot2
MNBC1812	09°58.89720'	131°37.63140'	0	Pilot2
MNBC1816	09°51.01200'	131°44.75160'	1160	Pilot3
MNBC1817	09°51.01680'	131°44.31960'	8030	Pilot3 (망간각)
MNBC1818	09°51.02940'	131°43.77660'	1840	Pilot3
MNBC1820	09°51.04740'	131°42.88080'	490	Pilot3
MNBC1819	09°51.02100'	131°43.28220'	280	Pilot3
MNBC1825	10°24.30720'	127°05.17860'	70	APEI-9
MNBC1826	10°23.41620'	127°07.29540'		APEI-9
MNBC1822	10°25.41840'	127°07.56300'		APEI-9
MNBC1830	16°36.62160'	123°09.26820'	1800	APEI-6
MNBC1829	16°36.60660'	123°11.40000'	3060	APEI-6
MNBC1827	16°38.16780'	123°11.41500'	2300	APEI-6
MNBC1828	16°38.15820'	123°10.43940'	460	APEI-6

(2) 인도양 해저열수광상 해역

Cluster 1 인근의 4개 사이트에서 TV-Grab을, 나머지 지역의 4개 사이트(1개 사이트는 시료 획득 실패)에서 해저면 드래지를 수행하여 기반암 및 광석 시료를 채취하였다 (Figs. 3.1.2.1 & 3.1.2.2; Tables 3.1.2.2 & 3.1.2.3). TV-Grab의 경우 건조중량과의 차이가 커 시료 무게를 별도 기재하지 않았으나 각 사이트에서 약 20 kg 이상의 암석 시료를 채취하였으며, 확보된 시료 총량은 100 kg 이상이다.

Table 3.1.2.2. TV-Grab sampling locations in Central Indian Ocean

사이트	Lat.(S)	Lon.(E)	비고
GTVIR1801	08°10.459'	68°08.293'	- Hydrothermal samples + gabbroic rock
GTVIR1802	08°10.013'	68°08.162'	- Hydrothermal sample with one host rock fragment (possible UM?) - Cu-rich chimney fragment? + crust type + Si-chimney fragment
GTVIR1803	08°10.045'	68°08.154'	- Semi-consolidated sediment + thin crust type
GTVIR1804	08°10.126'	68°08.187'	- Hydrothermally altered sediment

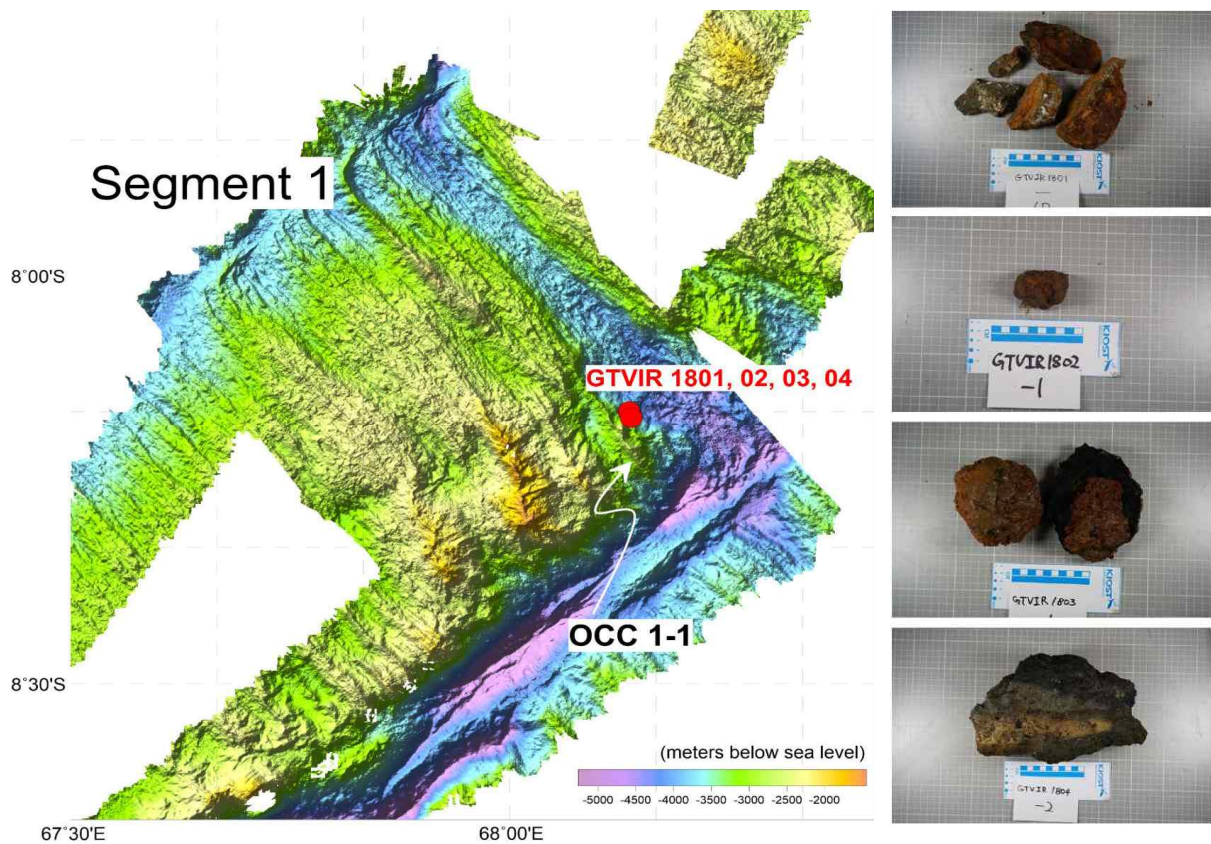


Figure 3.1.2.1. Locations and representative images of samples acquired by TV-Grab

Table 3.1.2.3. Rock dredge sampling locations in Central Indian Ocean

사이트	Lat.(S)	Lon.(E)	비고
RDIR1801	09°21.683'	67°10.143'	ON - Mantle rock dominant
	09°21.703'	67°10.226'	OFF - 25 kg
RDIR1802	09°48.751'	66°40.489'	ON - Basalt+hydrothermal rock
	09°48.005'	66°40.736'	OFF - 30 kg
RDIR1804	11°24.830'	66°25.359'	ON - Ultramafic rock + hydrothermally altered breccia + consolidated sediment
	11°24.943'	66°25.548'	OFF - 20 kg

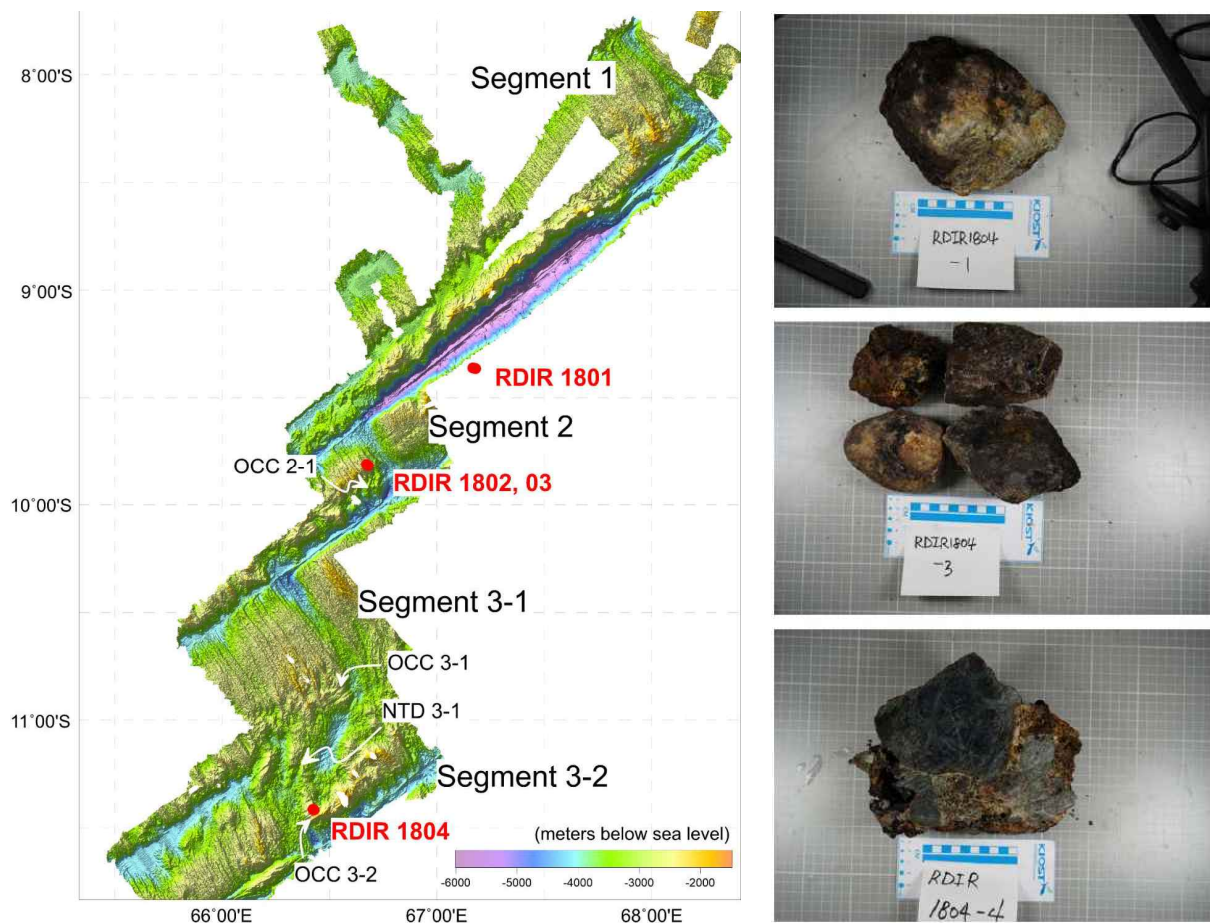


Figure 3.1.2.2. Locations and representative images of samples acquired by rock dredge

나. 수층별 생물 자료 수집

(1) 시료 채취, 전처리 및 분석

해수는 SBE 911이 장착된 Rosette sampler에 20 L 용량의 Niskin 채수기를 이용하여 얻어졌다. 초미소식물플랑크톤 개체수 측정을 위한 시료는 현장에서 고정시약(10% paraformaldehyde 와 0.5% glutaraldehyde의 혼합액)을 시료의 1/10로 첨가한 후 냉동 보관하였다. 군집조성 분석을 위한 시료는 현장 해수를 0.2 μm 여과지에 여과한 후 여과지를 2 ml cryovial에 넣고 STE 버퍼 용액을 1 ml 넣은 후 냉동 보관하였다.

초미소식물플랑크톤 개체수는 flowcytometer를 이용하여 측정하였으며, 원핵생물 개체수는 SYBR Green I으로 염색한 후 flowcytometer를 이용하여 계수하였다(Marie et al., 1997). 식물플랑크톤의 군집조성은 plastid의 16S rRNA 유전자 염기서열 분석으로 파악하였으며(Choi et al. 2016). 원핵생물의 군집조성은 16S rRNA 유전자 분석을 통해 파악하였다(Choi et al. 2018). 군집조성 분석은 현재 진행 중으로 차년도 보고서에 제시할 계획이다.

(2) 동태평양 망간단괴 해역

망간단괴 채취해역의 3개 정점 (04, 07, 26)에 대해서 식물플랑크톤 및 원핵생물의 기초 자료를 얻었다. 열대해역에서 주로 우점하는 식물플랑크톤인 초미소식물플랑크톤의 개체수의 수직 분포 분석 결과, 빈영양 해역에서 가장 우점하는 식물플랑크톤인 *Prochlorococcus*가 가장 높은 개체수를 보였으며, 다음으로는 *Synechococcus*가 높게 나타났다(Fig. 3.1.2.3). 수심별로 볼 때 수심 150 미터 이하에서는 매우 낮은 개체수를 보였으며, SCM 수심인 40~60 미터 사이의 수심에서 초미소식물플랑크톤 개체수의 최대값이 나타났다.

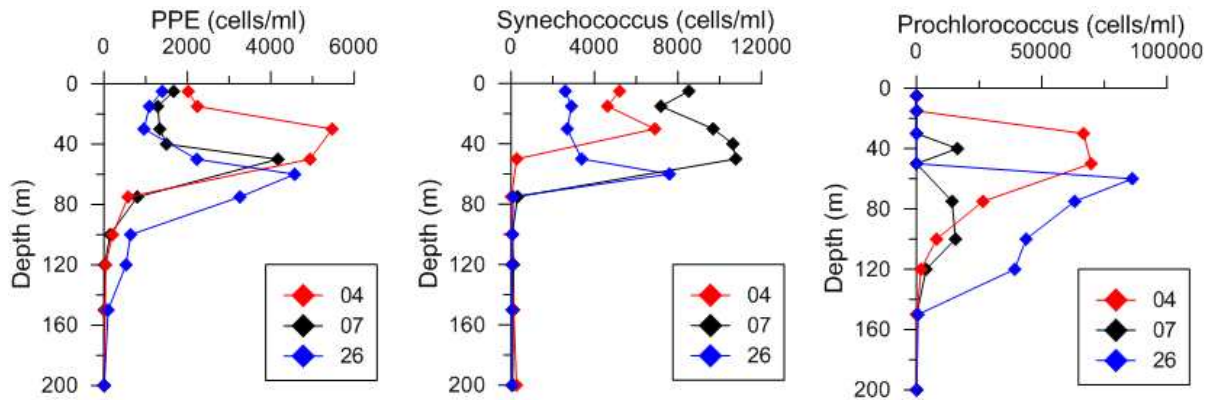


Figure 3.1.2.3. Profiles of picophytoplankton abundances obtained in the manganese nodule mining site of the East Pacific Ocean

원핵생물의 개체수는 유광대 상층에서 ml 당 수십만의 개체수를 보여 높았으며, 수심에 따라 감소하는 경향을 보였다. 1000 m의 수심에서는 표층에 비해 1/2 이하의 개체수를 보였으며, 4000 미터에서도 1000미터와 유사하거나 높은 개체수를 나타내었다 (Fig. 3.1.2.4).

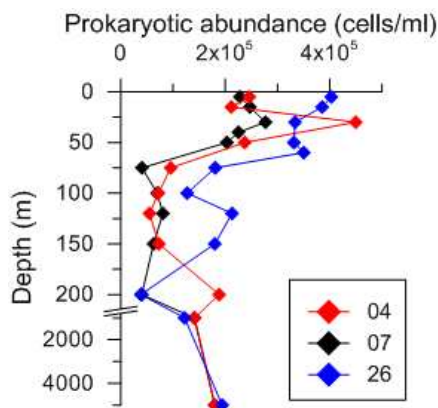


Figure 3.1.2.4. Profiles of picophytoplankton abundances obtained in the manganese nodule mining site of the East Pacific Ocean

(3) 인도양 해저열수광상 해역

인도양 열수광상 채광 해역의 3개 정점에서 식물플랑크톤과 원핵생물의 기초 생태 자료를 얻었다(Fig. 3.1.2.5). 조사해역의 엽록소 a는 정점에 따라 0.05-0.3 $\mu\text{g l}^{-1}$ 의 최대 엽록소 a 값을 보여 빈영양 해역의 특성을 나타내었으며, 정점 간에 큰 차이를 나타내었다. 초미소식물플랑크톤 중 *Prochlorococcus* 개체수가 약 1-2만 cells ml^{-1} 까지의 값으로 가장 높았으며, *Synechococcus*와 광합성초미소진핵생물(PPE)도 최대 수천 cells ml^{-1} 의

값을 나타냈다.

원핵생물의 개체수는 정점 05에서 최대 2×10^5 cells ml⁻¹로 비교적 낮았으며, 정점 03과 09에서는 정점 05에 비해 2배정도 높은 개체수를 보였다(Fig. 3.1.2.5).

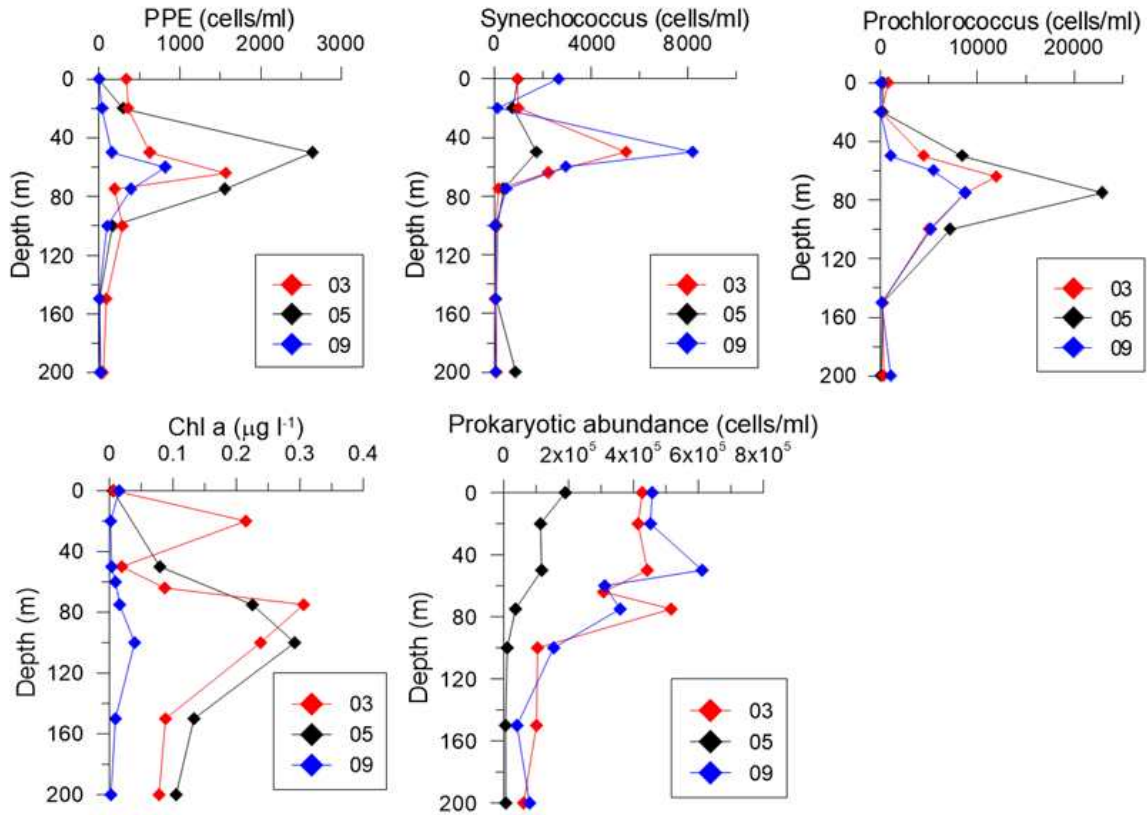


Figure 3.1.2.5. Profiles of picophytoplankton abundances, chlorophyll a and prokaryotic abundances obtained in the massive sulfide deposit site of the Indian Ocean

다. 독성실험 생물 확보

(1) 동물플랑크톤

동물플랑크톤 채집은 위 항차에서 NORPAC net(0.6 m mouth diameter, 200 µm mesh size)로 수심 200 m에서 수면까지 수직으로 20 m/min의 속도로 견인하는 방식으로 수행되었다. 채집된 동물플랑크톤은 요각류위주로 분리하여 12 또는 6 wells plate에서 여과해수(34 psu)를 사용하여 수온 $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 광주기 12L:12D의 조건이 유지되는 incubator에서 먹이로 현장 채집된 식물플랑크톤과 배양된 *Tetraselmis suecica*, *Isochrysis galbana*를 각각 또는 혼합공급하여 배양되었다. 총 20점 이상 배

양이 시도되었으며 포란한 요각류에서 부화 성공되는 종은 3종이었으나 모든 종이 copepodid기까지 성장하지 못하고 폐사하였다. 독성실험을 위한 비교적 우점하고 배양이 오래 유지되는 종은 cyclopoid류인 *Oncaea venusta*, calanoid류인 *Euchaeta indica*였으며 최종적으로 실험실유지가 가능한 종확보는 먹이적합성문제로 실패하였다.

(2) 식물플랑크톤

식물플랑크톤 채집은 키타하라 net (0.15 m mouth diameter, 20 µm mesh size)로 수심 50 m부터 수면으로 수직견인하는 방식으로 수행되었다. 채집된 식물플랑크톤은 파스퇴르 피펫을 사용하여 단일세포로 분리되어 f/2배지가 담긴 24 wells culture plate에 접종되었다. 이들의 배양을 위해 현장 표층수(수심 15 m)를 여과(0.45 µm filter)한 해수(34 psu)를 사용하였으며 수온 24 ± 0.5°C, 광주기 12L:12D의 조건을 유지하는 incubator에서 배양/유지한 후, 국내 실험실로 옮겨 같은 조건에서 배양되었다. 배양결과, 동 항차에서 총 12점이 분리되었고 5종(*Actinocyclus* sp.1., *Actinocyclus* sp.2., *Planktoniella sol.*, *Cerataulina pelagica.*, *Fragilariopsis doliolus*)이 현재 배양중에 있다(Fig. 3.1.2.6).

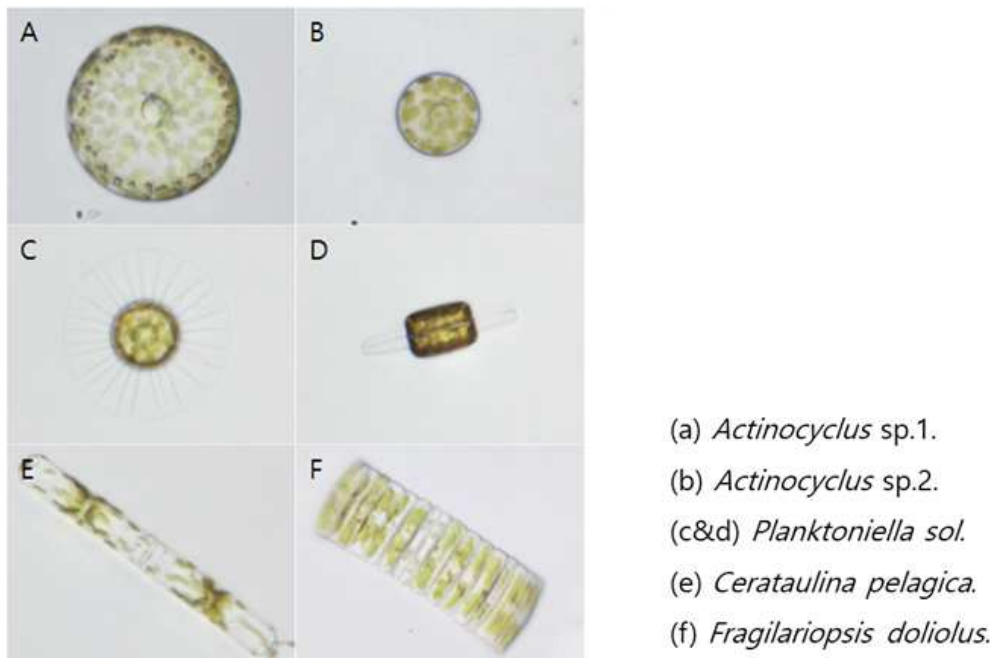


Figure 3.1.2.6. Microalgae isolated from the survey of KODOS18-01

3. 배출해역 환경특성 규명

가. 수층별 물리·화학 자료

(1) 동태평양 망간단괴 해역

광구 내 보존지역(KOMO), 저층충격시험 지역(BIS), APEI-6, APEI-9 지역에서 CTD cast를 수행, 총 6개 정점에서 수층별 물리·화학자료 및 해수시료를 획득하였다.

Table 3.1.3.1. Locations of CTD casts in the East Pacific Ocean

Site	Lat (N)	Lon (W)	Depth (m)	Item
MNCT1801s	15° 46.504'	146° 22.307'	5,276	Water sampling
MNCT1804d	10° 29.963'	131° 55.516'	5,180	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, Chlorophyll-a, DNA, Fatty acid, Flowcytometer
MNCT1804-1d	10° 29.989'	131° 55.477'	5,176	Water sampling
MNCT1807s	10° 30.004'	131° 19.999'	5,053	Chlorophyll-a, Flowcytometer, DNA, Fatty acid
MNCT1807d	10° 30.029'	131° 20.014'	5,045	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH
MNCT1826s	10° 23.405'	127° 07.297'	4,793	Chlorophyll-a, Flowcytometer, DNA, Fatty acid
MNCT1826d	10° 23.410'	127° 07.303'	4,792	Nutrients, TOC, POC, Metals, pH
MNCT1828d	16° 38.170'	123° 10.444'	4,266	Nutrients, TOC, POC, Metals, pH
MNCT1830s	16° 36.612'	123° 09.244'	4,232	Water sampling

(2) 인도양 해저열수광상 해역

인도양 광구해역 Segment 1(2정점), Segment 2(2정점), Segment 3(8정점)에서 CTD cast를 수행, 총 12정점에서 수층별 물리·화학자료 및 해수 시료를 획득하였다.

Table 3.1.3.1. Locations of CTD casts in the Central Indian Ocean

Site	Lat (S)	Lon (E)	Depth (m)	Seg No	Item
CTIR1801	8°09.9577'	68°08.2117'	3,866	1	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+P+D), pH, ATP, Methane, Chl-a
CTIR1802R	8°10.5767'	68°08.2521'	3,558	1	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D), pH, ATP, Methane, Chl-a
CTIR1803	9°48.0096'	66°40.0009'	2,729	2	SCM - 40m, Mixed layer - 39m
CTIR1804	9°46.8804'	66°41.1198'	3,008	2	Nutrients, TOC, POC, pH, ATP, Methane
CTIR1805	10°38.4195'	66°33.9300'	3,311	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D), pH, ATP, Methane, Chl-a
CTIR1806	10°42.7299'	66°31.2202'	3,167	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D), pH, ATP, Methane
CTIR1807	10°53.9696'	66°35.9804'	3,227	3	Nutrients, TOC, POC, DO, pH, ATP, Methane
CTIR1808	10°55.9899'	66°41.0001'	3,376	3	Nutrients, TOC, POC, pH, ATP, Methane
CTIR1809R	11°25.0199'	66°25.2998'	2,032	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D+P), pH, ATP, Methane, Chl-a
CTIR1810	11°20.0794'	66°26.4305'	3,261	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D), pH, ATP, Methane
CTIR1811	11°19.3504'	66°26.7094'	3,229	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D+P), pH, ATP, Methane
CTIR1812	11°19.1298'	66°26.7099'	3,225	3	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals(T+D+P), pH, ATP, Methane

나. 미량 금속 수직분포

(1) 동태평양 망간단괴 해역

2018년 동태평양 4개 정점에서 CTD system의 Niskin sampler를 이용하여 수심별로 해수를 채취하였다. 채취된 해수시료는 현장에서 오염에 유의하며 미리 산세척된 500 mL HDPE bottle에 넣어 고순도 질산(HNO₃)를 가해 pH 2 이하로 보존하여 dissolved total metal에 대한 분석을 실시하였다. 해수 내 용존성 총 미량금속은 automated ICPMS preconcentration 장치인 seaFAST SP3가 결합된 ICP-MS(NexION 2000 ICP-MS, Perkin Elmer)로 14개 미량금속을 측정하였다.

표층에서 Dissolved total Cr의 농도는 197.5-291.3 ng/kg로 St. 28 정점에서 가장 낮은 특징을 보였으며 저층으로 갈수록 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 특히 St. 07 정점의 경우, 표층에서 약 1000m 수심까지는 급격하게 농도가 증가한 뒤 수심 증가에 따라 농도를 유지하거나 감소하는 경향을 보였다. 그러나 St. 04와 St. 26 정점

에서는 약 3000m 수심까지 점차적으로 dissolved total Cr의 농도가 증가하고 있었다(Fig. 3.1.3.1). Dissolved total Mn은 표층에서 57.0-77.2 ng/kg의 농도를 보이다가 아표층까지 급격히 농도가 증가한 뒤 정점에 따라 차이는 있으나, 약 500-1000m 수심까지 농도가 감소한 뒤 저층까지 균일한 수직분포 특징을 보이고 있었다. Dissolved total Fe은 표층과 아표층에서는 농도의 증감이 크게 나타나고 있어, 조사선 및 전처리과정에서 오염의 영향을 크게 받은 것으로 판단된다(Fig. 3.1.3.1).

Dissolved total Co는 표층에서 1 ng/kg 정도의 낮은 농도를 보였고 약 50-100m 수심까지 급격히 농도가 증가한 후 저층으로 갈수록 다시 농도가 감소하는 수직분포 특징을 보이고 있었다(Fig. 3.1.3.2). Dissolved total Ni의 수직분포는 표층에서 가장 낮은 농도를 보였으며 수심증가에 따라 약 1000-2000m 수심까지는 완연하게 증가하는 경향을 보였으며 이후 균일한 수직분포를 나타냈다. Dissolved total Cu는 표층에서 80.8-263.1 ng/kg로 St. 28 정점이 높은 농도를 보였으며 수심증가에 따라 지속적으로 농도가 증가하고 있었다(Fig. 3.1.3.2).

Dissolved total Zn의 수직분포 특징은 표층에서 약 100m 수심까지는 농도의 증감을 보여, 조사선 및 CTD 등을 통한 오염의 가능성을 나타내고 있으나, 저층으로 갈수록 농도가 증가하는 것을 알 수 있었다. wjcmcdmfh 표층에 비해 약 1.5-2.0배 정도 높은 농도를 나타냈다(Fig. 3.1.3.3). Dissolved total As는 표층에서 약 100-150m 수심까지 농도가 급격히 증가하였으나, 나머지 수심에서는 상대적으로 균일한 분포 특징을 보이고 있었다. Dissolved total Cd의 수직분포는 Zn와 마찬가지로 표층에서 약 1000m 수심까지 급격히 농도가 증가한 뒤 이후 수심증가에 따라 약간 감소하거나 일정한 수심을 유지하는 것을 알 수 있었다(Fig. 3.1.3.3).

Dissolved total Ba의 수직분포 특징은 Cu와 유사하게 표층에서 약 2000m 수심까지는 점차적으로 농도가 증가하다가 이후 수심에서는 일정하게 유지되거나 감소하는 경향을 나타내고 있었다(Fig. 3.1.3.4). Dissolved total Nd은 표층에서 저층으로 갈수록 점차적으로 농도가 증가하는 수직분포 특징을 보였다. St. 04와 St. 07 정점의 경우 3,500m 수심 이후 급격하게 농도가 증가하고 있었으나, 나머지 정점은 표층에서 저층까지 점차적인 농도의 증가를 보였다. Dissolved total Pb의 수직분포는 표층에서 저층으로 갈수록 농도가 감소하고 있었다. 이는 표층에서 대기를 통한 Pb 유입의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다(Fig. 3.1.3.4).

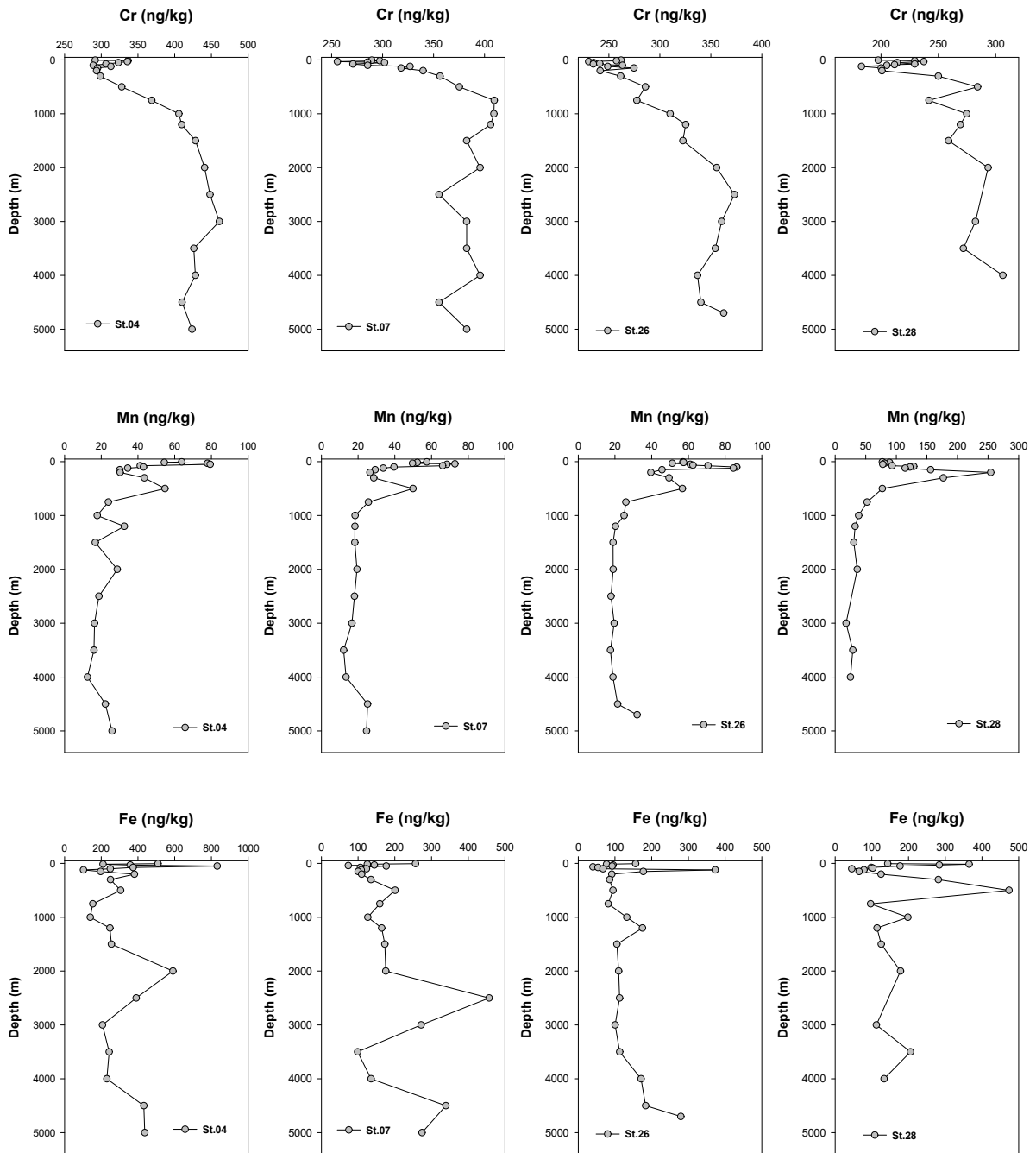


Figure 3.1.3.1. Vertical profiles of dissolved total Cr, Mn, Fe concentrations in seawater from East Pacific Ocean

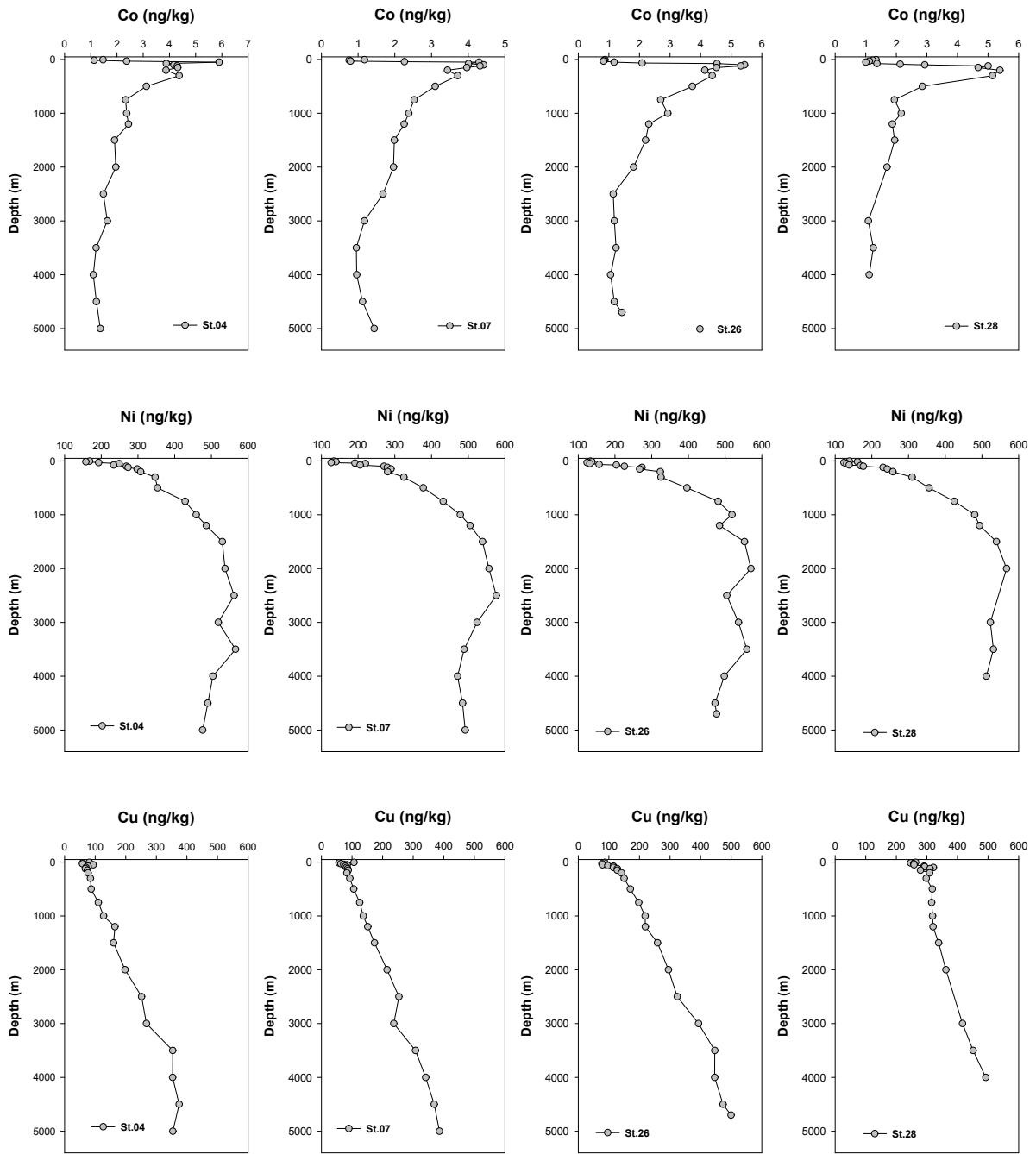


Figure 3.1.3.2. Vertical profiles of dissolved total Co, Ni, Cu concentrations in seawater from East Pacific Ocean

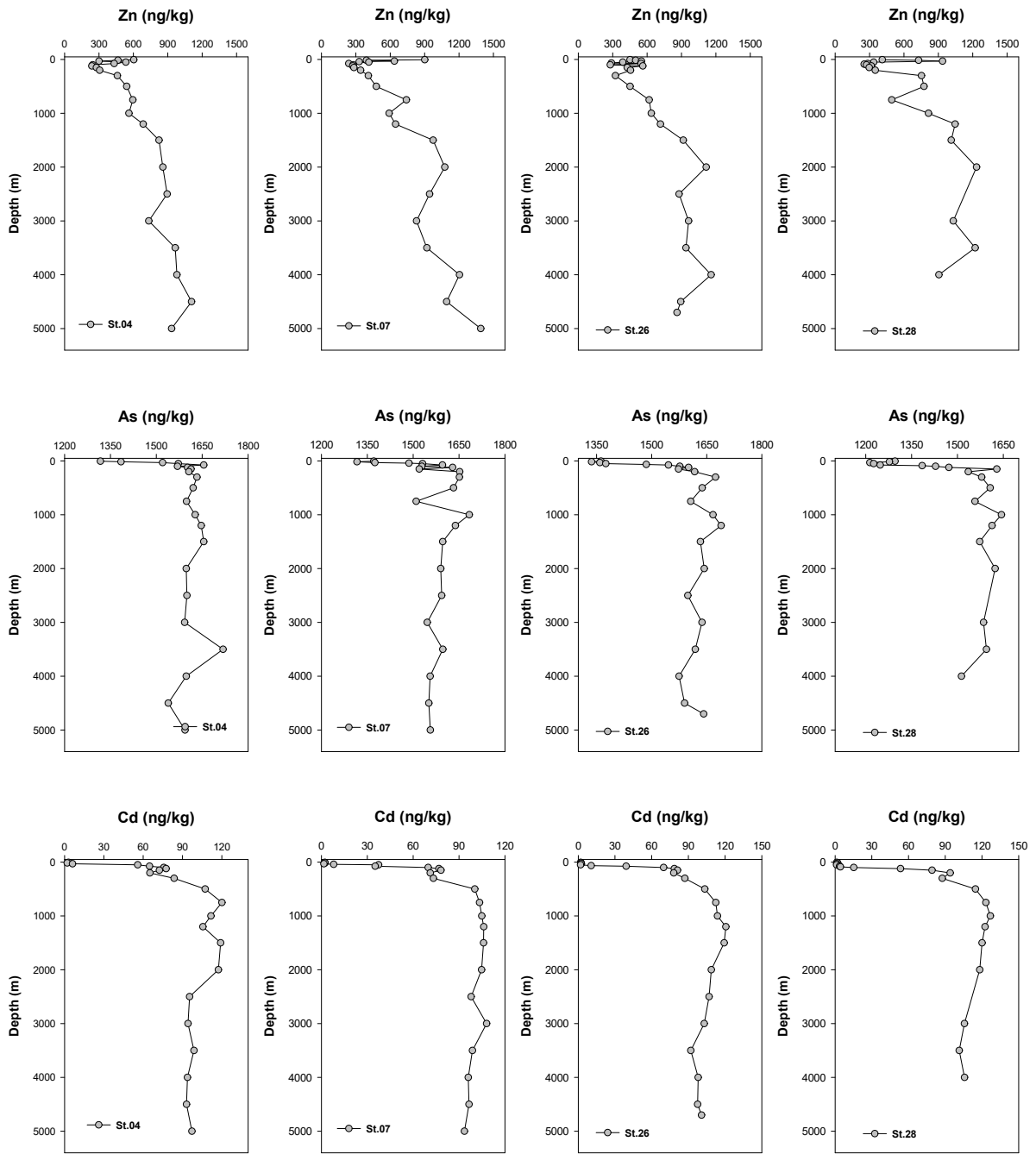


Figure 3.1.3.3. Vertical profiles of dissolved total Zn, As, Cd concentrations in seawater from East Pacific Ocean

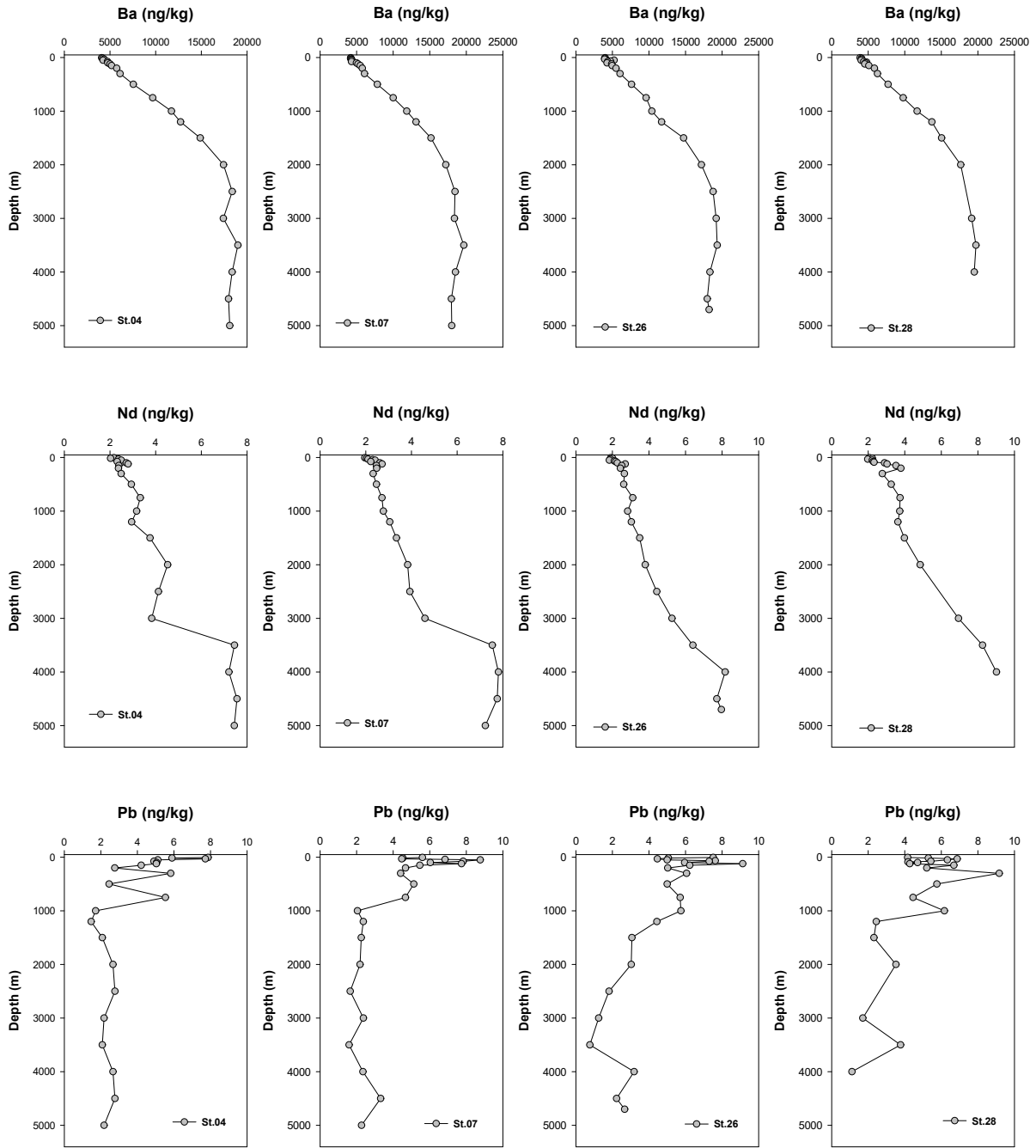


Figure 3.1.3.4. Vertical profiles of dissolved total Ba, Nd, Pb concentrations in seawater from East Pacific Ocean

(2) 인도양 해저열수광상 해역

2018년 인도양 열수광상 주변해역의 9개 정점에서 CTD system의 Niskin sampler를 이용하여 수심별로 해수를 채취하였다. 채취된 해수시료는 현장에서 오염에 유의

하며 미리 산세척된 500 mL HDPE bottle에 넣어 고순도 질산(HNO₃)를 가해 pH 2 이하로 보존하여 dissolved total metal에 대한 분석을 실시하였다. 해수 내 용존성 총 미량금속은 automated ICPMS preconcentration 장치인 seaFAST SP3가 결합된 ICP-MS(NexION 2000 ICP-MS, Perkin Elmer)로 14개 미량금속을 측정하였다. 분석된 용존성 미량금속 자료의 정확도를 검증하기 위하여, 대양 해수 내 미량금속 표준물질인 NASS-7과 CASS-6(National Research Council, Canada)를 시료와 함께 분석하였다. 해수 표준물질 내 미량금속의 회수율은 83.0(As)-113.0(Pb)%로 매우 양호한 수준으로 나타났다.

Dissolved total Cr의 수직분포는 표층에서 상대적으로 낮은 농도를 보이고 저층으로 갈수록 점차적으로 농도가 증가하는 경향을 나타내고 있었다(Fig. 3.1.3.5). CTIR 1803 정점에서의 평균농도가 216 ng/kg로 높았고 CTIR 1812 정점의 177 ng/kg와는 약 1.2배의 농도차이가 존재하였다. 특히 저층에서 급격한 농도증가를 보이지 않고 있어 Cr은 열수에 의한 영향이 작은 것으로 생각된다. Dissolved total Mn의 수직분포는 대부분의 정점에서 표층은 약 100 ng/kg 농도를 보인 후 약 200 m 수심까지는 급격히 농도가 감소한 후 중층까지는 농도가 균일하게 유지되다가 저층에서 농도가 증가하는 수직분포 특징을 보였다(Fig. 3.1.3.6). 열수의 영향을 가장 크게 받은 것으로 판단되는 CTIR 1801 정점의 3600m 수심, CTIR 1802 정점의 3585 m 수심에서는 각각 2216 ng/kg와 2501 ng/kg으로 농도로 표층에 비해 22배와 25배 농도의 급격한 증가가 관측되었다. 나머지 정점 역시 저층에서 농도의 증가가 관측되었으나 CTIR 1801, CTIR 1802 정점에 비해서는 낮은 수준이었다. 따라서 열수 주변해역 내 dissolved total Mn의 농도는 열수의 존재여부를 파악하는데 유용한 원소로 판단된다.

인도양 열수 주변 해역 표층수 중 dissolved total Fe의 농도는 33.7-254 ng/kg의 농도범위로 CTIR 1801 정점에서 가장 농도가 높았다. Fe의 수직분포는 표층에서 저층까지 상대적으로 일정한 농도를 유지하다가 모든 정점에서 저층 인근에서 급격한 농도의 증가를 보였다. 저층에서 dissolved total Fe의 최대농도는 CTIR 1801 정점의 3600m와 CTIR 1802 정점의 3585 m 수심에서 각각 19178 ng/kg와 20416 ng/kg로 최소농도를 보인 수심에 비해 각각 207배와 360배의 큰 폭의 농도 증가가 있음을 알 수 있었다(Fig. 3.1.3.7). CTIR 1811과 CTIR 1812 정점 역시 저층에서 dissolved total Fe의 농도 증가를 보였으나 최대농도는 각각 1390 ng/kg와 1623 ng/kg로 다른 정점에

비해 낮은 수준으로 나타났다. 인도양 열수 주변해역에서 dissolved total Co의 농도는 1-10 ng/kg의 수준이었다. CTIR 1801과 1802 정점에서는 표층에서 저층까지는 상대적으로 균일한 농도를 보이다가 저층에서 급격히 농도가 증가하여 9.99ng/kg과 11.2 ng/kg로 최소농도를 보인 수심보다 각각 8배와 9.2배의 높은 농도를 보였다. 나머지 정점의 경우, 표층에서 약 100 m 수심까지는 농도가 증가하다고 다시 감소한 뒤 저층까지 농도가 균일하게 존재하는 수직분포 특징을 보였다(Fig. 3.1.3.8). 표층-중층에서의 농도에 비해 저층에서의 dissolved total Co의 농도가 높은 정점은 CTIR 1801과 1802 정점이었으며, 나머지 정점들에서는 저층에서 약간의 농도 증가가 관측되었으나 아표층과 유사한 수준이었다.

Dissolved total Ni의 농도는 수심에 따라 약 3.5-5.6 배의 농도차이를 보였다. 표층에서 약 100 수심까지는 농도가 점차적으로 증가하였고 저층까지 상대적으로 일정한 농도를 유지하고 있었다. 다른 미량원소과는 다르게 저층 열수 주변에서 dissolved total Ni 농도의 뚜렷한 증가는 보이지 않는 것으로 나타났다(Fig. 3.1.3.9). 인도양 열수 주변 해역에서 dissolved total Cu의 수직분포 특징은, 표층에서 저층까지 점차적으로 농도가 증가하고 있었다. CTIR 1801, 1802 정점의 저층에서는 500 ng/kg을 초과하는 높은 농도를 보여, 농도가 낮은 수심에 비해 8.1-9.3배 dissolved total Cu의 공급이 있었음을 시사하고 있다. 나머지 정점 역시 저층 인근에서 Cu의 농도 증가가 관측되었으나 증가 폭은 상대적으로 낮은 특징을 보였다(Fig. 3.1.3.10). CTIR 1801 정점에서 Dissolved total Zn의 수직분포 특징은 표층에서는 약 200 ng/kg의 농도를 보였으며 수심 증가에 따라 점차적으로 농도가 증가하였고 저층에서 1691 ng/kg로 약 8배의 농도 증가가 있었다. 저층에 다른 수심에 비해 농도가 높았으나, Mn, Fe, Cu와 같은 열수의 영향을 받은 저층인근에서 큰 폭의 농도 증가는 보이지 않았다(3.1.3.11). Dissolved total As의 수직분포는 표층에서는 상대적으로 낮은 농도를 보였으며 수심 100-200 m 수심까지 농도가 증가한 뒤 저층까지는 일정한 농도를 유지하고 있었다(Fig. 3.1.3.12). CTIR 1801, 1802 정점의 저층에서 약 200 ng/kg의 농도 증가를 제외하고는 저층에서 뚜렷한 농도 변화는 없는 것으로 나타났다.

인도양 열수 주변 해역에서 dissolved total Cd의 수직분포는 앞서 언급한 As와 유사하게 표층에서 가장 낮은 농도를 보였으며, 약 1000m 수심까지는 점차적으로 농도가 증가하고 저층까지는 일정한 농도를 유지하는 영양염류와 유사한 분포 특징을 보

였다(Fig. 3.1.3.13). 표층에서의 dissolved total Cd의 농도는 0.42-2.25 ng/kg이었으며 저층에서의 농도 범위는 100-118 ng/kg로 수심에 따라 46-262배의 큰 농도차이를 보였으나 정점에 따른 차이는 없어 열수 분출의 영향을 작게 받고 있는 것을 알 수 있었다. 인도양 해수 내 Dissolved total Nd는 표층에서 약 3 ng/kg의 농도를 보였으며 수심증가에 따라 농도가 증가하는 수직분포 특징을 나타내고 있었다(Fig. 3.1.3.14). CTIR 1801, 1803, 1809, 1810 정점의 저층에서 뚜렷한 농도 증가를 보였으나 농도의 증가폭은 2-3배 수준이었다. Dissolved total Pb은 표층에서 10-13 ng/kg의 농도범위로 가장 높았으며 정점에 따라 차이는 있으나 약 100-200 m 수심까지 급격히 농도가 증가하였다. 중층에서 저층에 이르는 수심까지도 Pb의 농도가 감소하고 있었으나 농도의 감소폭은 매우 작았으며, 일부 정점의 저층에서 약간의 농도 증가를 나타냈다(Fig. 3.1.3.15).

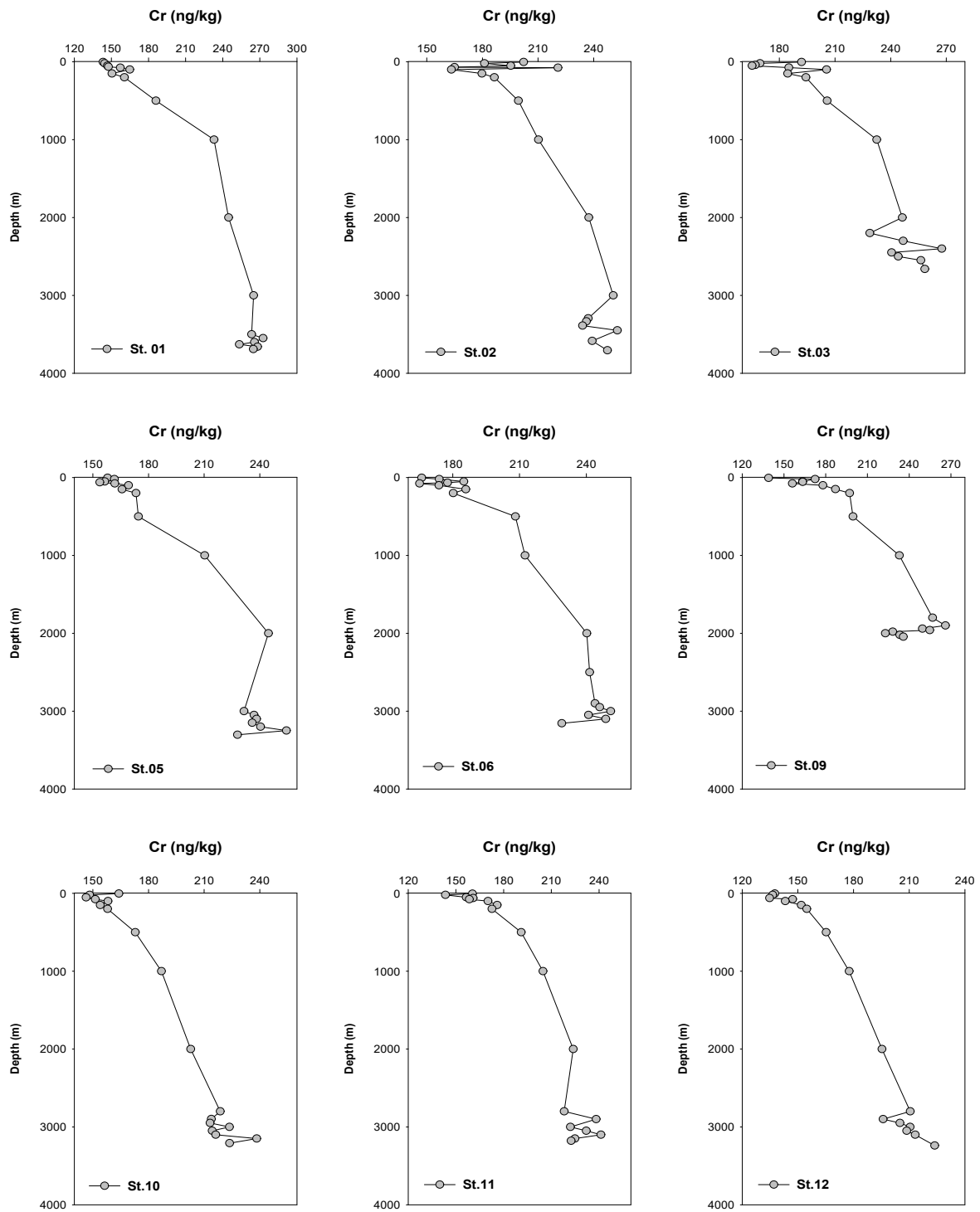


Figure 3.1.3.5. Vertical profiles of dissolved total Cr concentrations in seawater from Central Indian Ocean

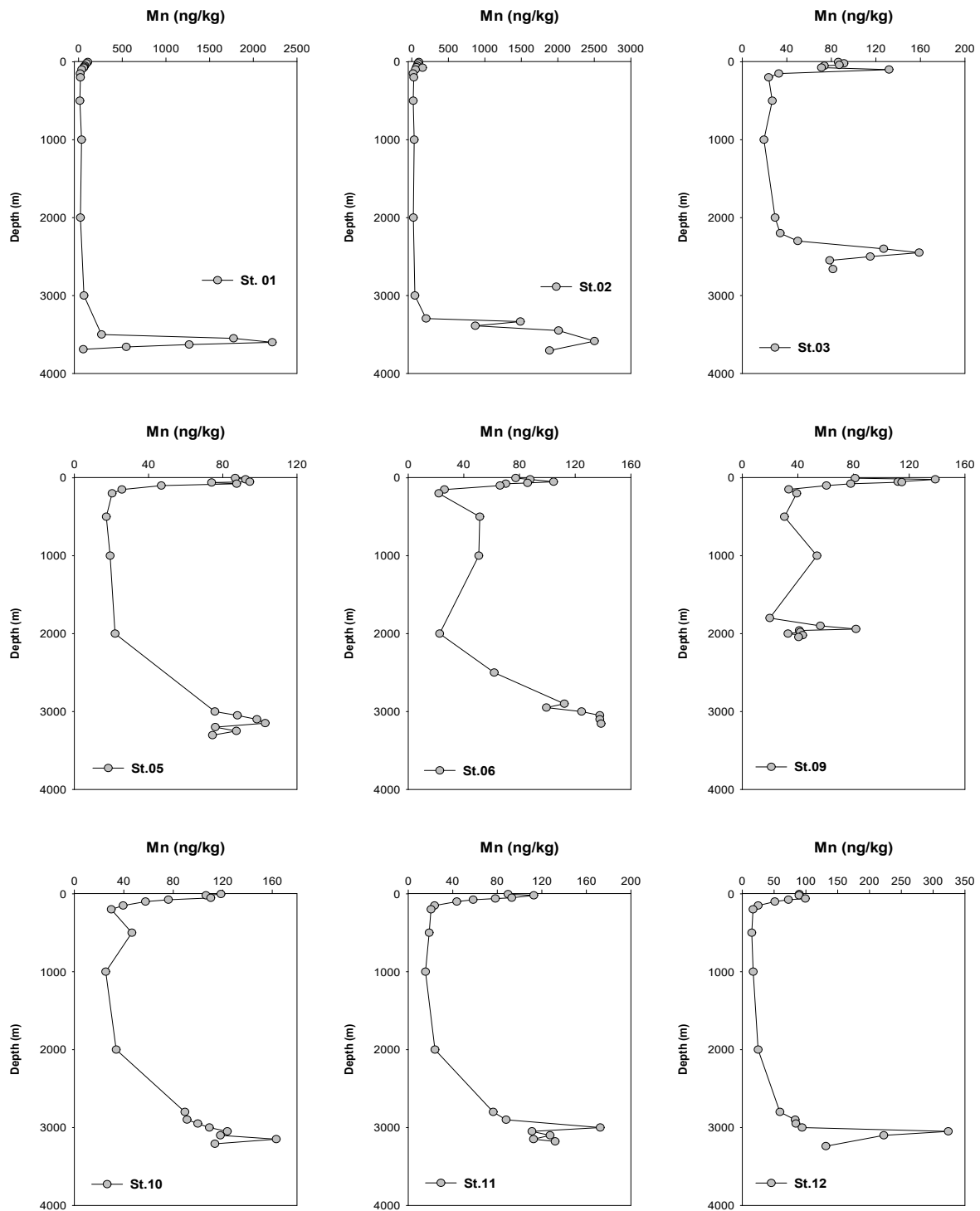


Figure 3.1.3.6. Vertical profiles of dissolved total Mn concentrations in seawater from Central Indian Ocean

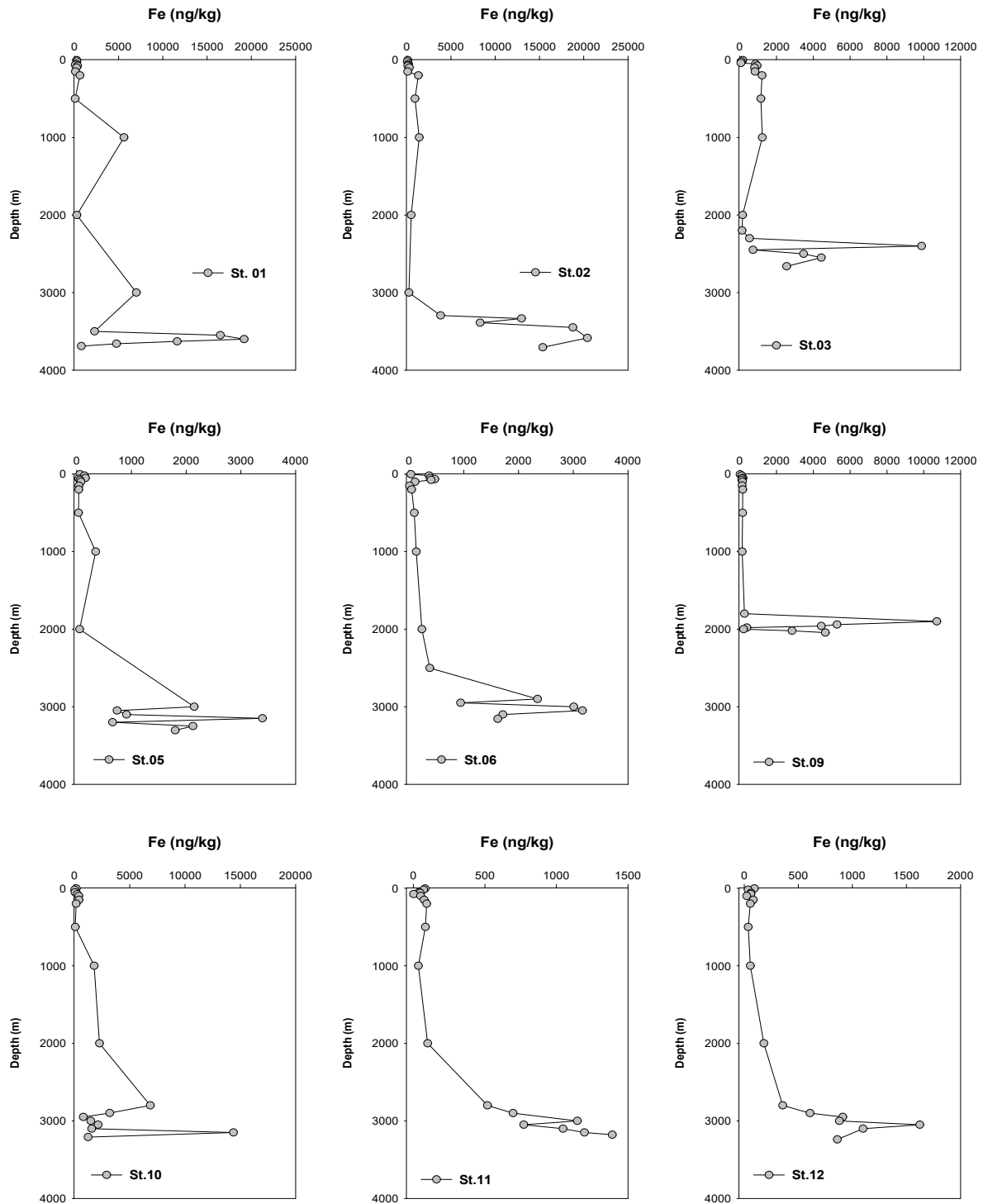


Figure 3.1.3.7. Vertical profiles of dissolved total Fe concentrations in seawater from Central Indian Ocean

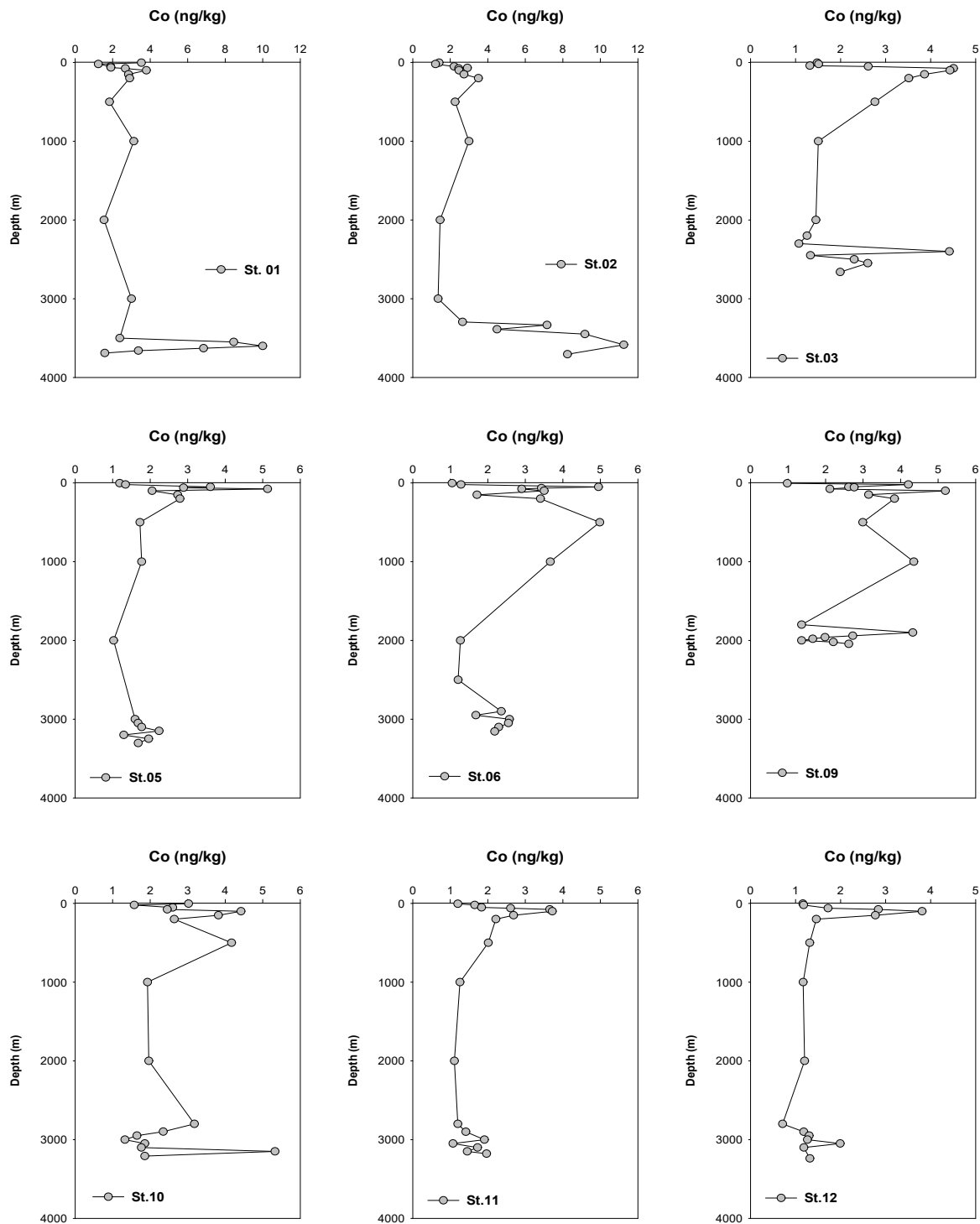


Figure 3.1.3.8. Vertical profiles of dissolved total Co concentrations in seawater from Central Indian Ocean

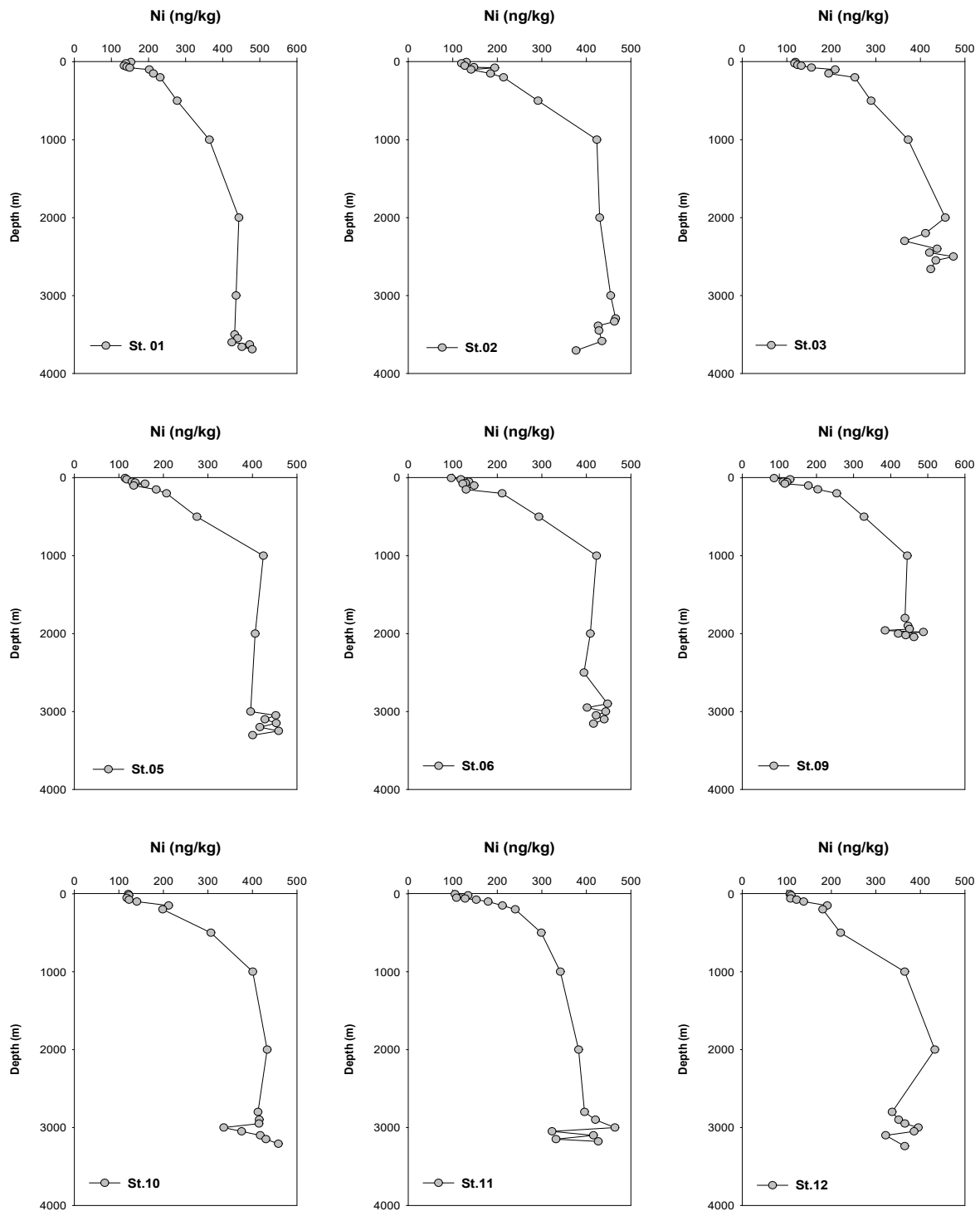


Figure 3.1.3.9. Vertical profiles of dissolved total Ni concentrations in seawater from Central Indian Ocean

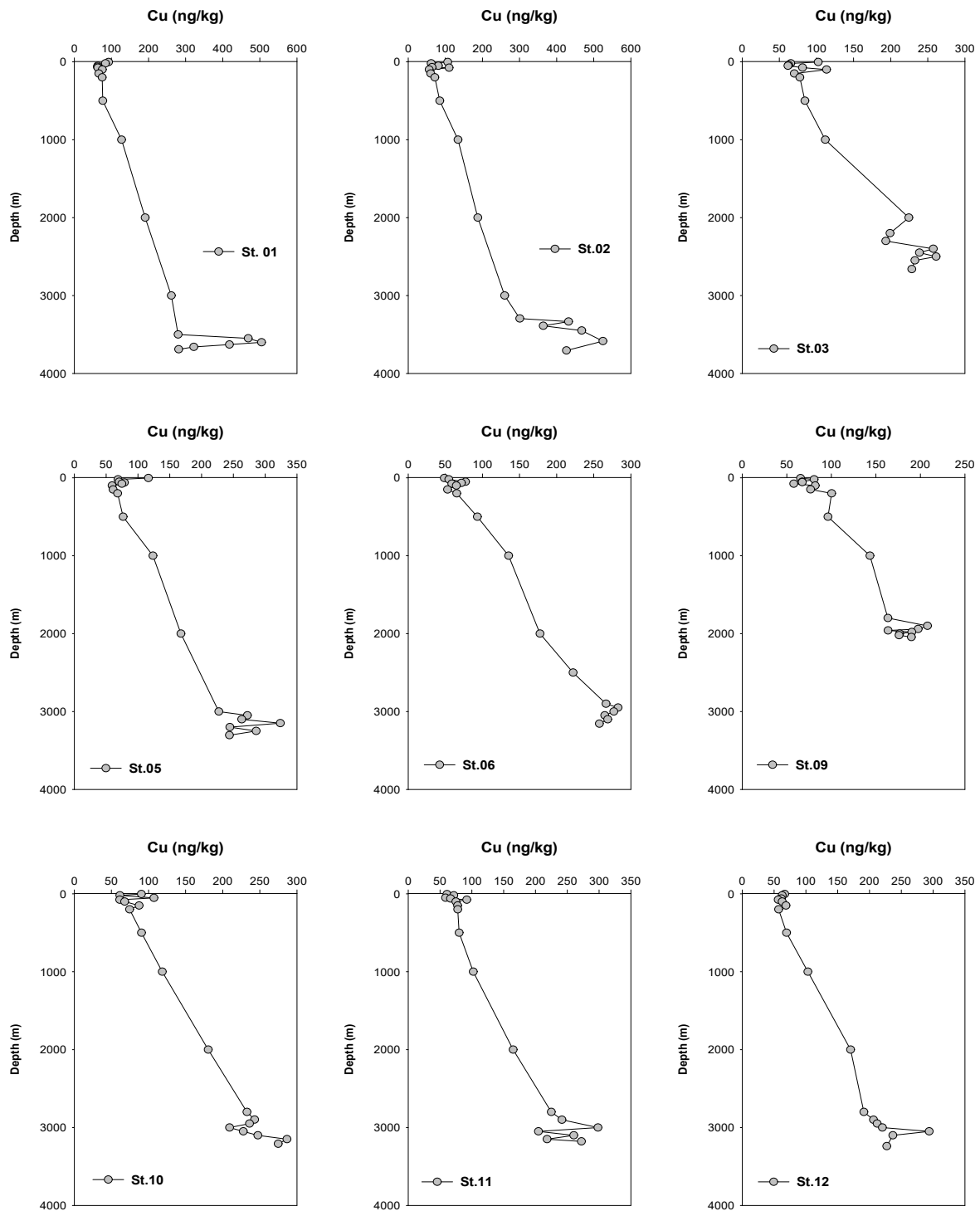


Figure 3.1.3.10. Vertical profiles of dissolved total Cu concentrations in seawater from Central Indian Ocean

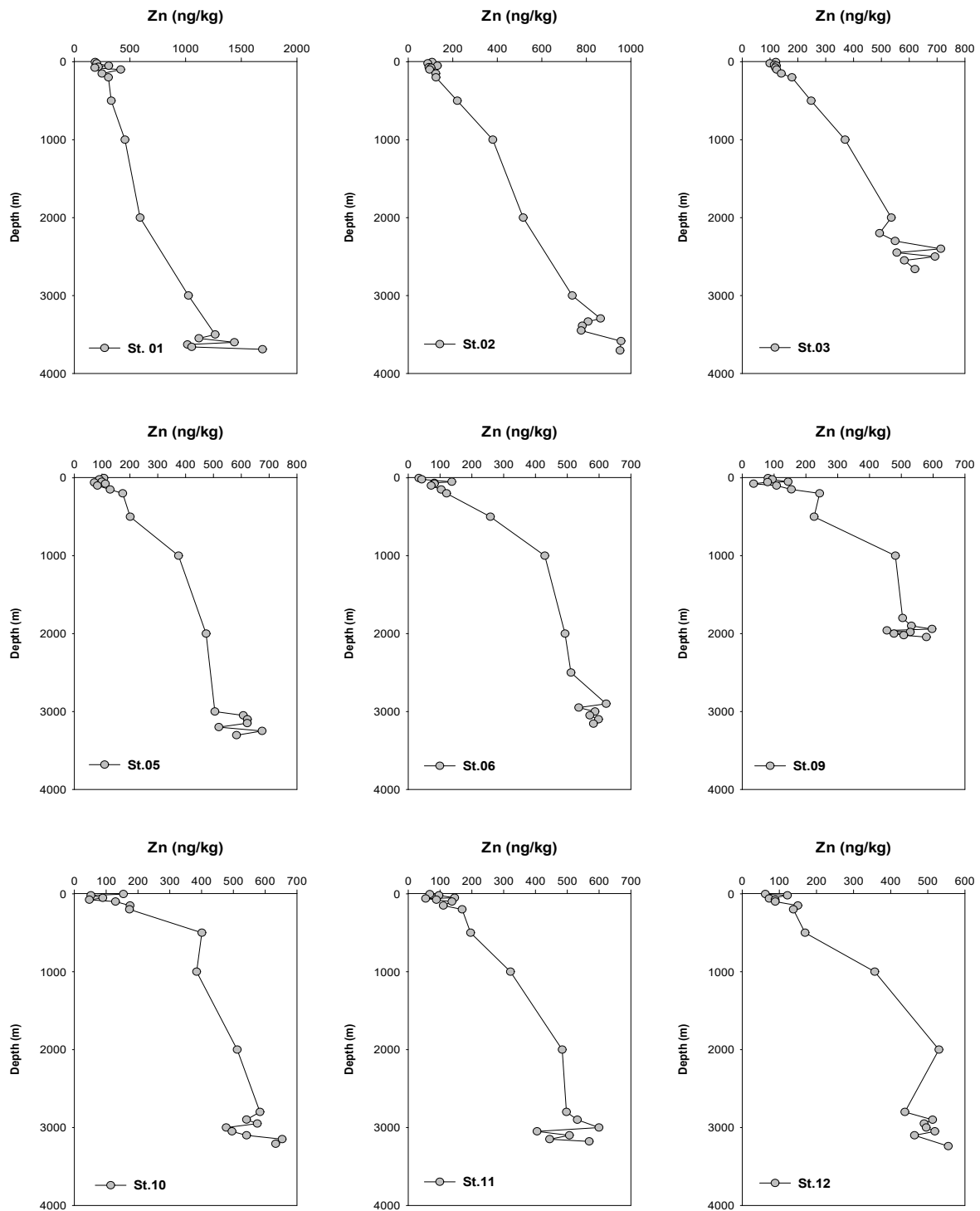


Figure 3.1.3.11. Vertical profiles of dissolved total Zn concentrations in seawater from Central Indian Ocean

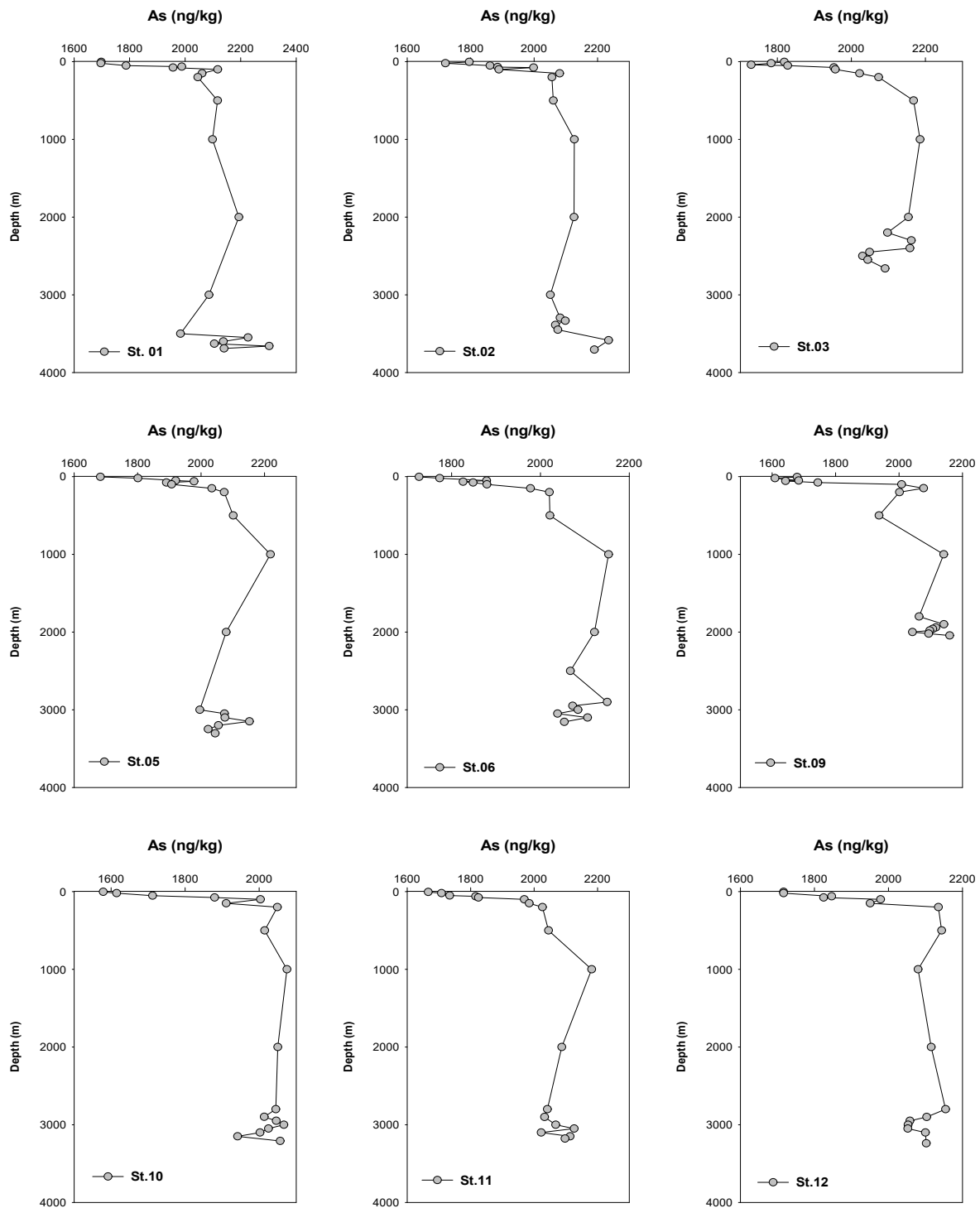


Figure 3.1.3.12. Vertical profiles of dissolved total As concentrations in seawater from Central Indian Ocean

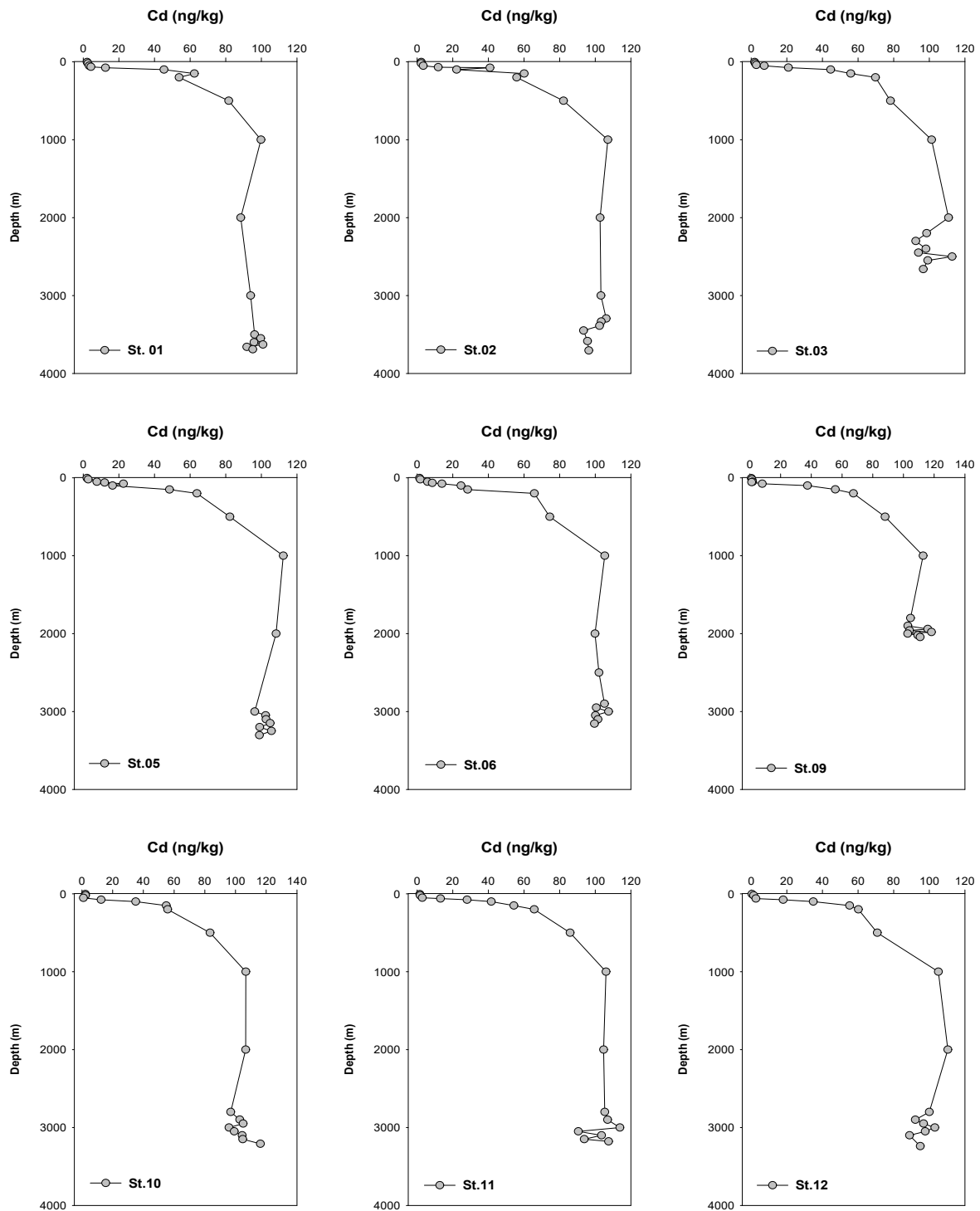


Figure 3.1.3.13. Vertical profiles of dissolved total Cd concentrations in seawater from Central Indian Ocean

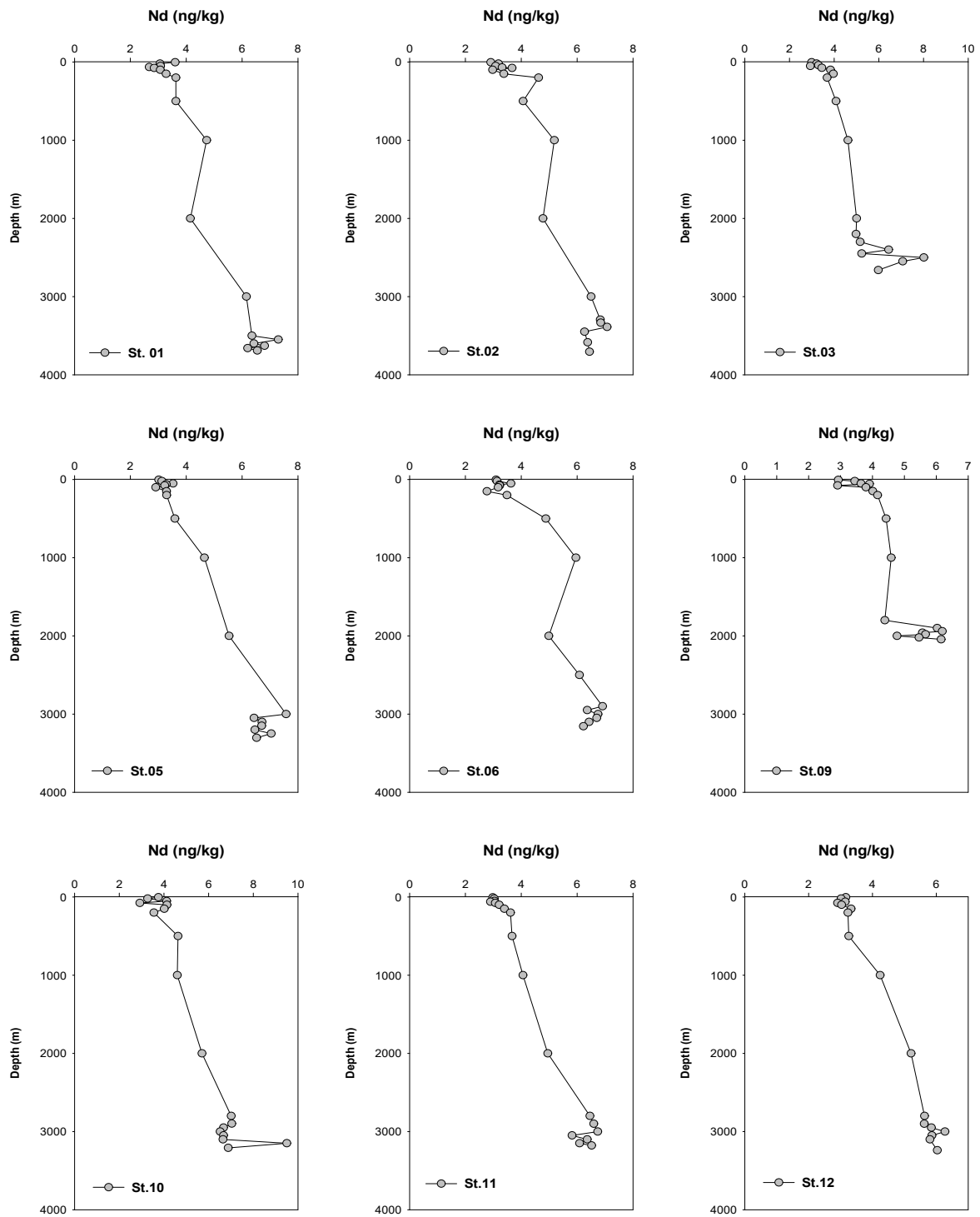


Figure 3.1.3.14. Vertical profiles of dissolved total Nd concentrations in seawater from Central Indian Ocean

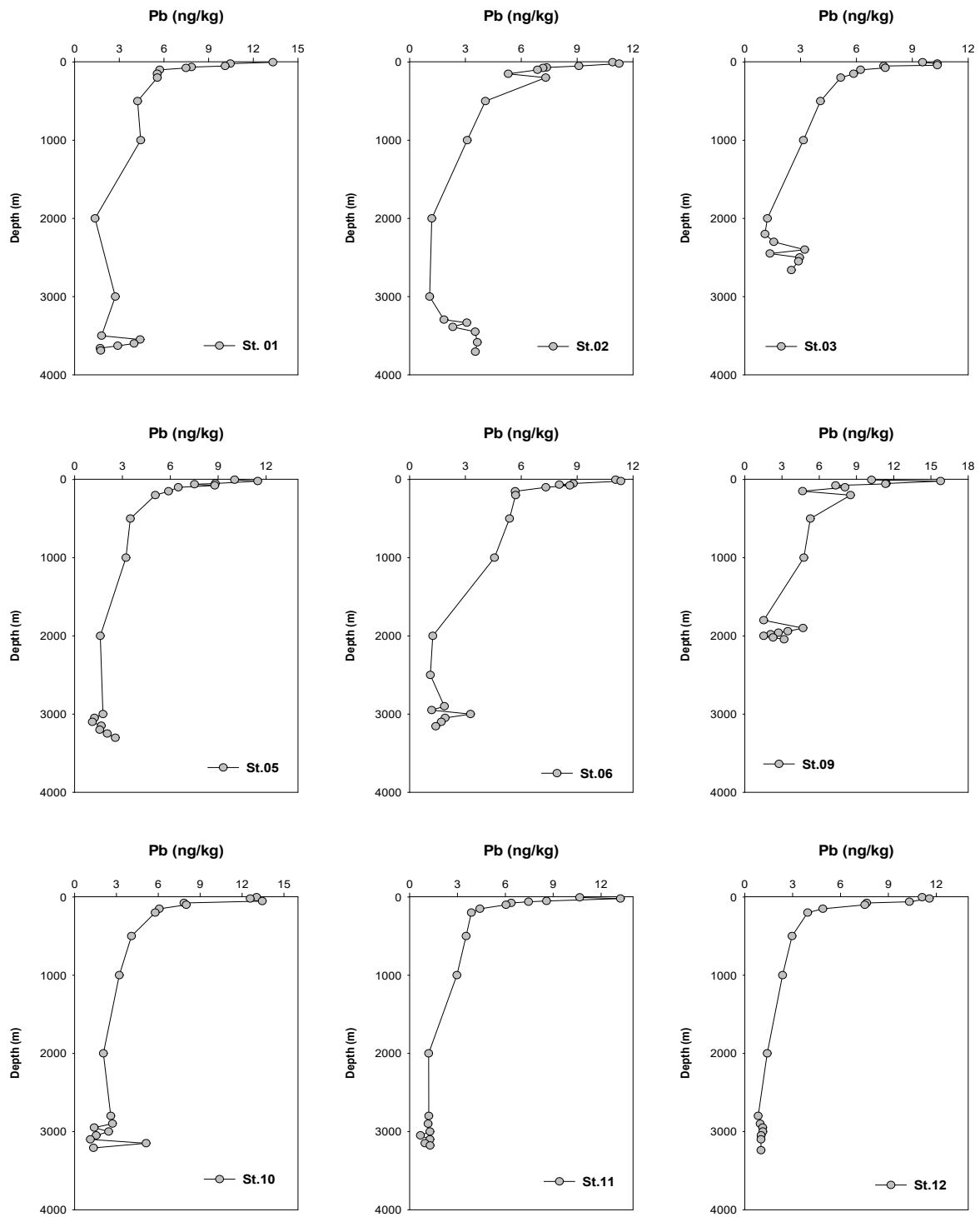


Figure 3.1.3.15. Vertical profiles of dissolved total Pb concentrations in seawater from Central Indian Ocean

다. 수층별 해류 자료

망간단괴 해역에서 두 개의 doppler current profiler(WH300: 300kHz ADCP, OS38: 38 kHz ADCP)를 사용, 해류자료를 획득하였다. 상층부 해류는 WH300을 사용, 수심 14 m에서 2 m 간격으로 최대 98 m까지 측정하였다. 더 깊은 수층은 OS38을 사용, 넓은 범위의 유속을 관측하여 정확도가 높지만 상대적으로 얇은 수심층까지 관측되는 BB(Broad-Band) mode와 깊은 수심층까지 관측되지만 관측 수평 범위가 좁아 상대적으로 정확도가 떨어지는 NB(Narrow-band) mode 두 가지로 측정하였다. BB mode는 수심 66m에서 20m 간격으로 1006m까지, NB mode는 수심 76m에서 20m 간격으로 1206m까지 관측이 수행되었다.

상층 100 m의 해류는 전지역에서 서쪽 방향(235-322도)이었고, 깊은 수층의 경우 BIS, KOMO, Pilot 지역은 남동, APEI-9 지역에서는 북동, APEI-9 에서는 북서 방향으로 측정되었다. 평균 유속 범위는 0.05-0.36 m/s 였다.

제 2 절 요소기술 개발

1. 오염인자 인벤토리 구축

가. 표준시료 제작

망간단괴와 열수광상의 물리·화학적 특성분석 및 용출/독성실험을 위하여 오염물질 표준시료를 제작하였다. 반복적으로 분쇄(automated agator mortar)와 체질(20 μ m, 63 μ m nylon seive)를 이용하여 63-2000 μ m, 20-63 μ m, 20 μ m이하의 3가지 사이즈에 대하여 표준시료를 각각 500-1500 g을 제조하였다(Fig. 3.2.1.1).



Figure 3.2.1.1. Standard samples for leaching and toxicity experiments by different size of manganese nodule and sulfide minerals

각각의 망간단괴와 열수광산 표준물질 시료에 대해 사이즈별로 미량금속 농도와 SEM 이미지 분석을 실시하였다(Table 3.2.1.1., Fig. 3.2.1.2). 열수광산의 경우, 사이즈가 상대적으로 작은 시료에서 Cu, Zn, Cd, Pb 농도가 높은 특징을 보였으며, 망간단괴는 사이즈에 따른 뚜렷한 농도차이가 없어 광물구조에 따른 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

Table 3.2.1.1. Comparison of mean concentrations of trace metals by different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

		Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
Mn nodule	<20mm	248,813	45,825	9,932	1,370	16	238	11,924
	20-63mm	268,182	42,918	10,588	1,496	18	228	12,640
	63-2000mm	265,168	41,409	10,525	1,529	19	230	12,389
Sulfide minerals	<20mm	273	309,740	32,516	115,854	365	506	6
	20-63mm	286	321,261	27,495	103,905	321	457	7
	63-2000mm	214	320,237	24,129	81,631	269	436	5

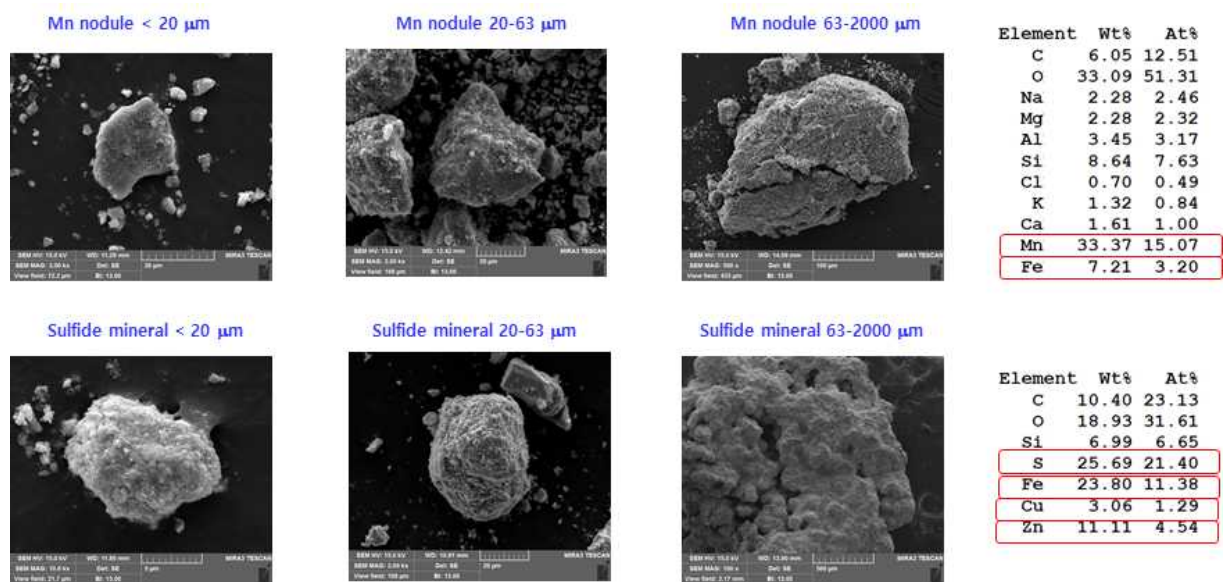
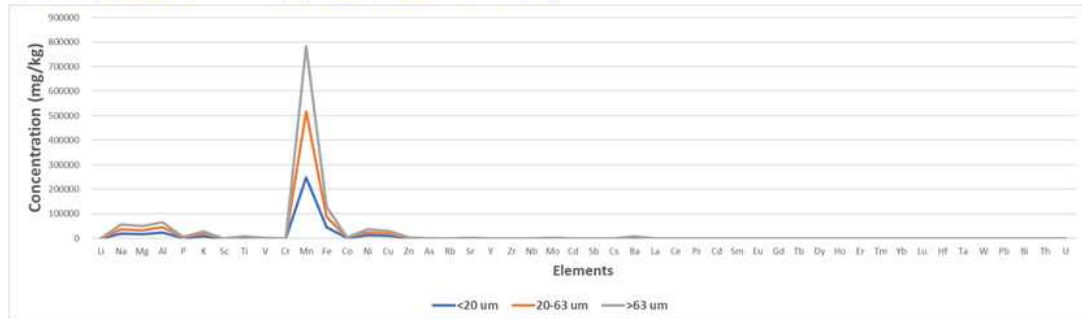


Figure 3.2.1.2. Results of SEM analysis of manganese nodule and sulfide minerals by different 3 types of sizes

3가지 다른 사이즈의 망간단괴 시료를 7개씩 sub-sample하여 미량금속을 분석한 결과는 Fig. 3.2.1.3에 나타났다. Mn, Fe, Ni, Cu, Zn와 일부 주요원소에 대한 농도가 높은 특징을 보였다. 용출/독성실험을 위해 제작된 망간단괴 표준시료를 사이즈가 클수록 시료의 균질성이 좋지 않은 경향을 보여, 향후 생산되는 표준시료의 금속 농도 및 이들의 안정동위원소 비(ratio) 분석시, 다양한 환경시료(성상별, 사이즈별, 채취해역별 등)에 대한 안정적인 자료확보가 필요할 것으로 판단된다.

열수광상 표준시료에 대한 미량금속 분석결과는 Fig. 3.2.1.4에 나타났다. Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K, Ba의 농도가 비교적 높은 특징을 보이며, 나머지원소는 매우 낮은 농도로 존재하고 있었다. 사이즈가 큰 시료(63-2000μm)에서의 시료간 농도차이는 망간단괴에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타나, 향후 데이터베이스 구축에 다양한 자료가 추가되어야 할 것으로 생각된다.

사이즈에 따른 망간단리(Mn nodule) 내 미량금속 평균농도 비교 (mg/kg)



사이즈에 따른 망간단리(Mn nodule) 내 미량금속의 불균질성 결과(% 오차)

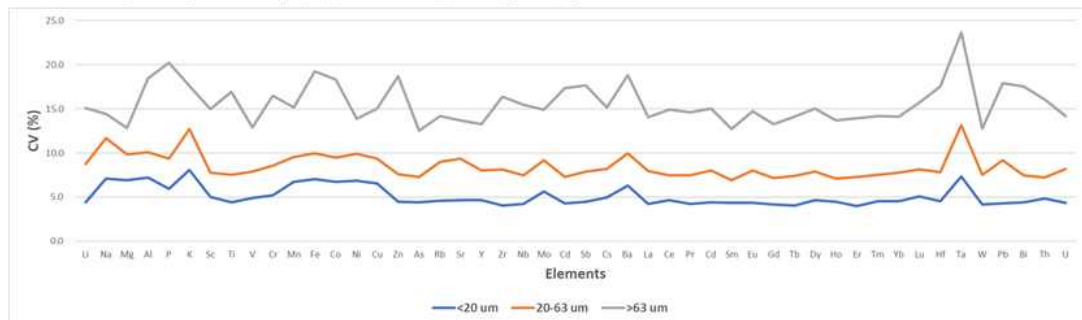
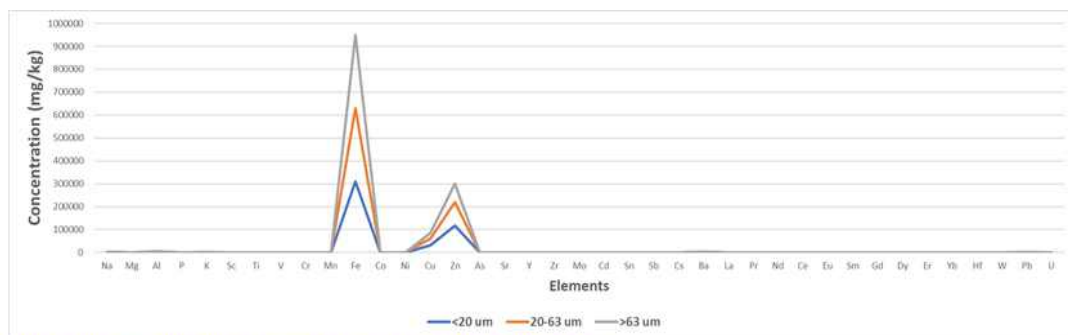


Figure 3.2.1.3. Comparison of mean concentrations (upper) and coefficient variance (CV; lower) for trace metals in different manganese nodule sizes



사이즈에 따른 열수광상(sulfide minerals) 내 미량금속의 불균질성 결과(% 오차)

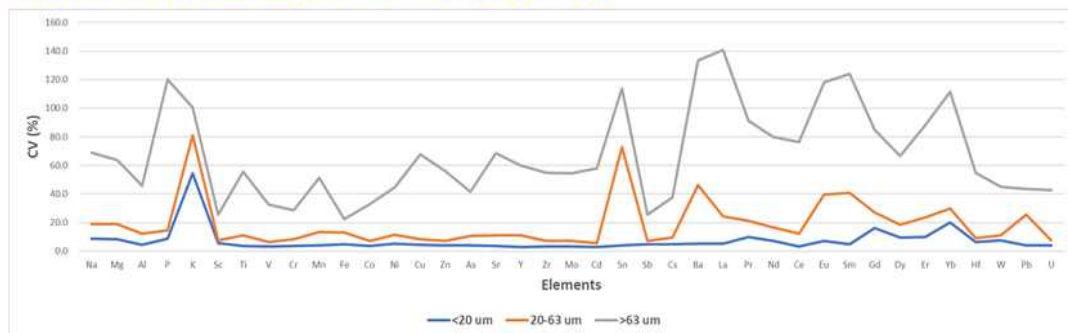


Figure 3.2.1.4. Comparison of mean concentrations (upper) and coefficient variance (CV; lower) for trace metals in different sulfide minerals sizes

나. 선광잔류물 물리·화학특성 분석

(1) 망간단괴 및 열수광상 단순과쇄물 화학특성

한국해양과학기술원의 ICP-MS를 이용, 단순과쇄와 체질을 통해 제작된 망간단괴 및 열수광상 잔류물-표준시료-의 전화학 성분 분석을 입자 크기별(63-2000 μm , 20-63 μm , <20 μm)로 수행하였다. 분석에 활용한 망간단괴는 북동태평양 Clarion-Clipperton zone에서 획득한 시료이며, 열수광상 시료는 남서태평양 피지 및 라우분지 해역에서 획득한 것이다.

먼저 망간단괴 과쇄물의 경우, 일반적으로 알려진 단괴의 조성과 같이 PAAS 대비 십여 배에서 최대 수백 배에 달하는 Cu, Ni, Mn, Co, Zn 함량을 보였으며, REE도 수 배 가량 높게 나타났다(Fig. 3.2.1.5). 입자크기에 따른 구성원소 차이는 미미하여 주요 유용금속인 Cu, Ni, Co, Mn, Zn은 물론 REE를 포함한 대부분의 원소가 각 size fraction에 거의 동일한 함량으로 포함되었으며, 유일하게 P만이 <20 μm 사이즈에서 수 배 높은 함량을 보였다.

한편 열수광상 과쇄물에서도 63-2000 μm 와 20-63 μm 크기 입자 사이에는 별다른 조성의 차이가 없었고, 20 μm 미만 세립 입자의 경우에도 주요 유용원소인 Cu, Zn, Fe, Co를 비롯한 다수의 원소는 평균적인 함량을 벗어나지 않았다(Fig. 3.2.1.6). 그러나 Mn과 Ni 등 일부 원소는 <20 μm 입자에 상대적으로 적게 포함되었다. REE를 비롯하여 기타 결핍된 원소들은 대개 lithophile elements로 취급되는 종류로, 20 μm 미만의 세립 잔류물에 silicate류 광물은 거의 들어가지 않음을 지시하고 있다. 반면 Pb 등이 2배 내외의 다소 높은 함량을 보이는 것을 제외하면 세립질에 특별히 부화된 원소는 없었다.

망간단괴와 열수광상 각각의 주요 유용금속이 세립의 잔류물을 포함한 모든 입자 크기에 비교적 균일하게 포함된다는 결과는 잔류물 배출의 최소화가 환경 뿐 아니라 채광 효율·자원회수의 차원에서도 의미가 있음을 시사한다. 열수광상 잔류물의 경우 세립에 Mn, Ni, 다수의 lithophile elements 등 일부 원소가 결핍되지만, 이들은 당초에 PAAS 대비 열수광상에 오히려 적거나 비슷하게 포함되는 원소이므로 경제성 판단의 고려요소에는 해당되지 않는다.

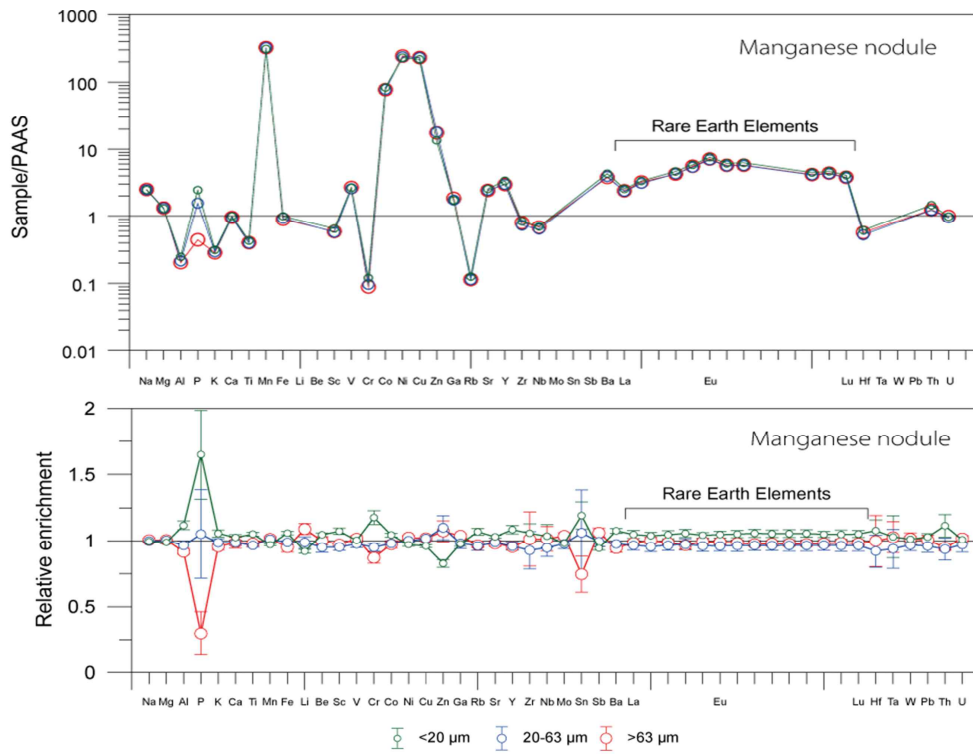


Figure 3.2.1.5. Chemical composition of ground particles of manganese nodules

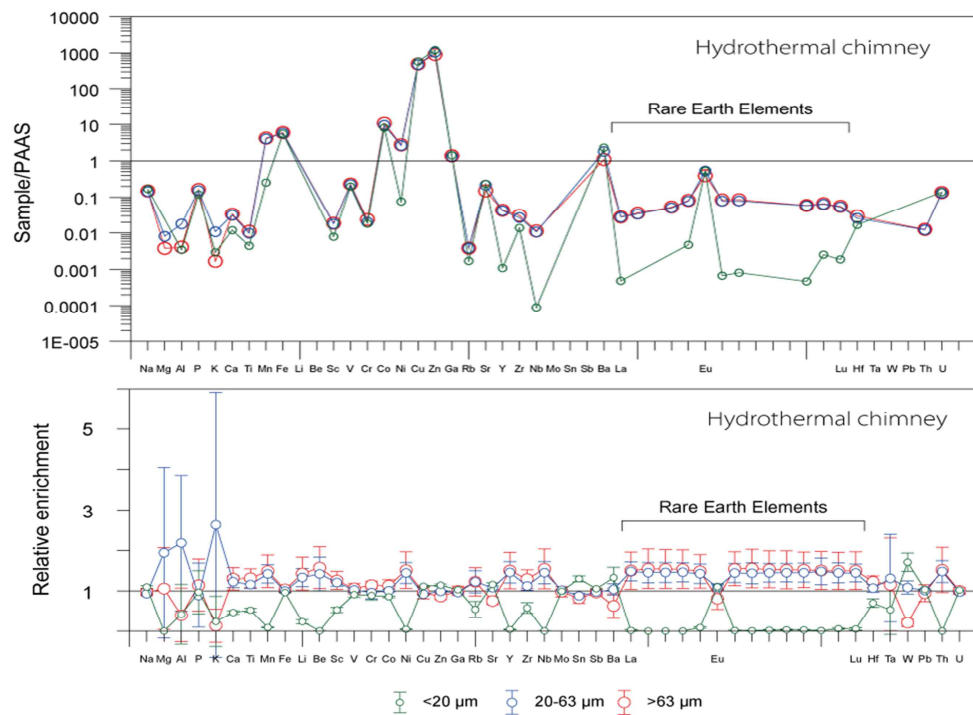


Figure 3.2.1.6. Chemical composition of ground particles of hydrothermal deposits

(2) 망간단괴 양광재현 잔류물 물리특성

전체가 유용광물로 이루어진 망간단괴는 선상에서 별도의 선광작업을 진행하지 않고 모두 육상으로 운반할 가능성이 높기 때문에, 양광과정에서의 충격으로 부서져 해수와 함께 방류될 가능성이 있는 잔류물을 주된 분석대상으로 설정하였다. 양광과정에서의 망간단괴 파쇄와 관련된 소수의 기존 연구(e.g. Yamazaki et al., 1991; Choi et al., 2007; Yoon et al., 2015)가 있으나, 이들의 주 검토 대상은 모래 크기 이상의 입자였으며 실제 방류 가능성이 높은 수십 μm 이하 세립 파쇄물의 특성은 제대로 다루어진 바 없다. 이에 다음과 같은 절차로 양광 재현실험 및 잔류물 분석을 수행하였다.

- > 직경 4-12 cm 내외의 망간단괴를 20 mm 이하 크기로 파쇄
- > planetary ball mill (Retsch PM100) 에 볼 없이 단괴+물을 총 250 g 투입하여 가동
 - [용기] agate [회전속도] 100 rpm
 - [실험 조건] 단괴 중량 6.25 g, 9.375 g, 12.5 g, 18.75 g, 25 g; 가동시간 15, 25, 35분
- > 체질을 통해 63 μm 이상의 조립 입자 분리, 중량 측정
- > 63 μm 이하에 대해서는 다음과 같은 두 가지 분석 수행
 - mastersizer를 이용한 입도분석
 - 침강법을 이용한 크기별 분리(<8 μm , 8-20 μm , 20-63 μm), 원심분리, 건조, 중량 측정 및 ICP-MS 화학분석

실험 결과 우선 63 μm 이하의 입자는 전체 단괴의 약 20 % 가량으로 추산되었다(Fig. 3.2.1.7). 단 결과값은 투입된 단괴의 비율이나 기기 가동시간과 뚜렷한 관계를 보이지 않았고, 동일 조건이라 하더라도 회차에 따라 상당한 편차가 있었다. 여기에는 양광 재현이라는 본 목적에 부합하는 planetary ball mill 내에서의 파쇄 이외에도 단괴를 20 mm 이하로 만드는 과정 및 이들을 나누어담는 과정에서의 불균질성이 개입했을 가능성이 있으므로, 향후 재검토가 필요하다.

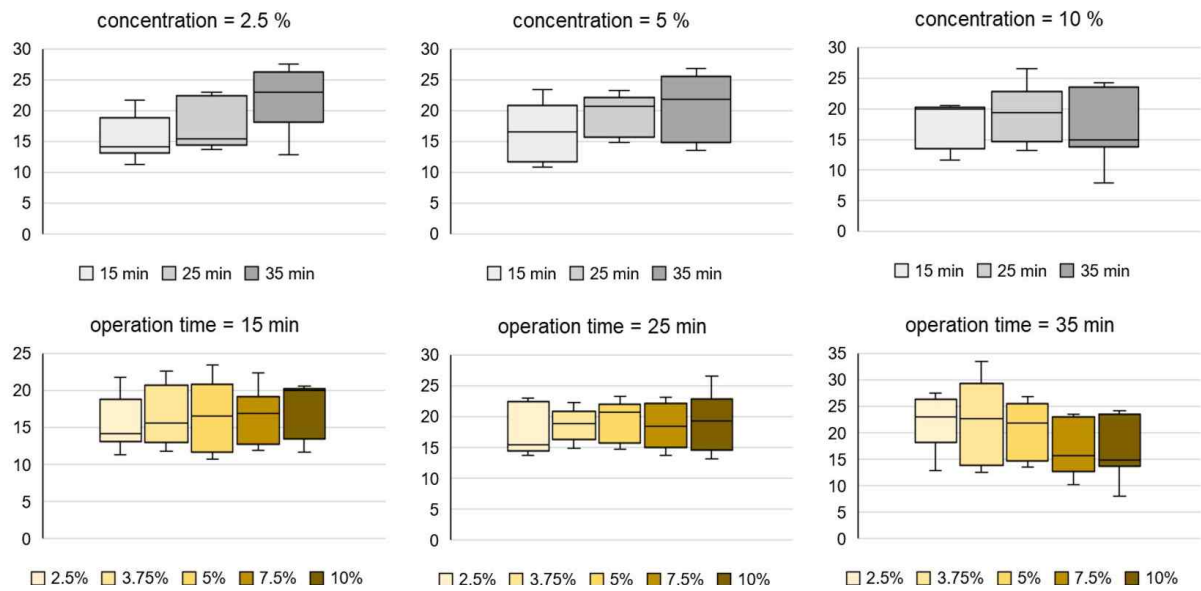


Figure 3.2.1.7. Percentage of <64 μm particles produced under different experimental conditions

그러나 63 μm 이하 크기의 입자만을 대상으로 분석한 상대 비율에서는 일단 매우 일관적인 경향을 찾을 수 있었다. 즉, 투입한 단괴의 양과 기기 가동시간이 늘어남에 따라 <63 μm 입자 중 배출 가능성이 높은 <20 μm 및 <8 μm 입자의 비율은 일정하게 상승했다 (Table 3.2.1.2). 예컨대 단괴를 1:40의 중량비로 투입하여 15분 가동한 경우와 1:10의 중량비로 35분 가동한 경우를 비교하면, 각각 41.3%, 20.7%에 불과했던 <20 μm , <8 μm 입자는 각각 51.3%, 29.3%까지 증가하는 것으로 나타났다. 63 μm 이하의 입자가 전체 단괴 질량의 약 20%를 차지한다는 앞선 결과를 전제로 한다면, <20 μm , <8 μm 크기 잔류물의 최대량은 전체의 약 10%, 6%로 추산할 수 있다.

Table 3.2.1.2. Percentage of <20 μm and <8 μm particles among <64 μm particles

	<20 μm (%)			<8 μm (%)			
	15 min	25 min	35 min	15 min	25 min	35 min	
2.50%	41.28	42.46	43.44	20.71	21.81	23.51	
3.75%	41.96	44.88	42.85	21.88	24.46	23.56	
5%	42.38	45.00	46.68	22.76	25.01	25.81	
7.50%	43.47	45.94	50.71	23.71	25.94	29.06	
10%	45.24	46.85	51.34	25.23	25.61	29.30	

가동시간이 길어질수록 회수가 어려운 작은 입자들의 비율이 높아진다는 점은 단괴가 해저면에서 선박까지 올라오는 과정 동안 세립 잔류물이 꾸준히 생성될 것을 암시한다. 또한 용기에 많은 양의 단괴가 포함될수록 세립질의 비율이 높아진다는 점에서, 파쇄는 외벽과 단괴 입자의 충돌 뿐 아니라 입자-입자간 충돌에 의해서도 촉진되는 것으로 보인다. 즉 수송관 내 단괴의 농집도가 높을수록 채광량 대비 발생하는 잔류물의 비율은 증가할 것으로 예상할 수 있다.

입도분석 결과그래프는 동일한 경향의 세부 양상을 드러낸다(Fig. 3.2.1.8). 대표적으로, 본 양광 재현실험에서 가장 두드러진 증가를 보이는 size fraction은 대략 1 μm 에서 10 μm 내외 구간이라는 점이 확인되었다. 한편 실험조건 하에서 0.3 μm 이하의 파쇄는 두드러지지 않는 것으로 파악되었다.

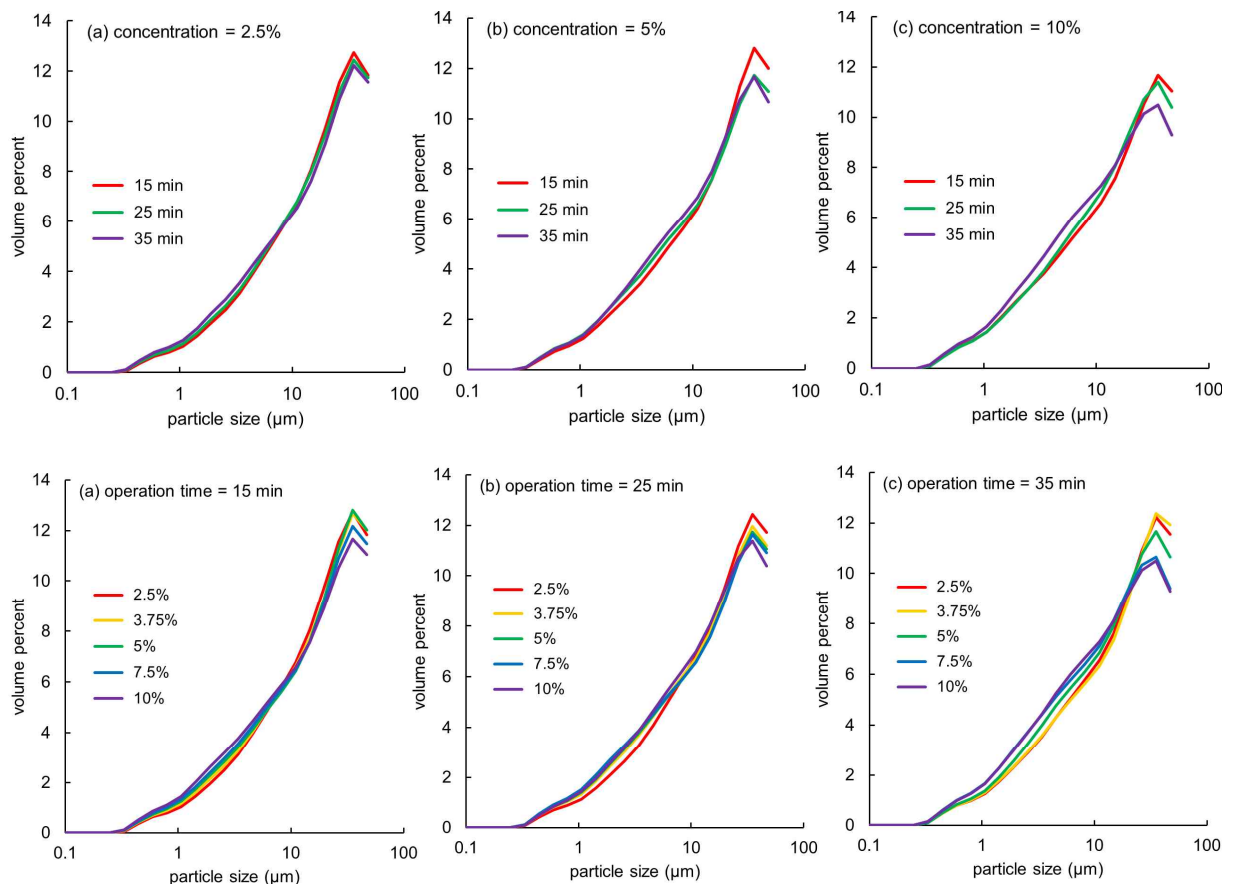


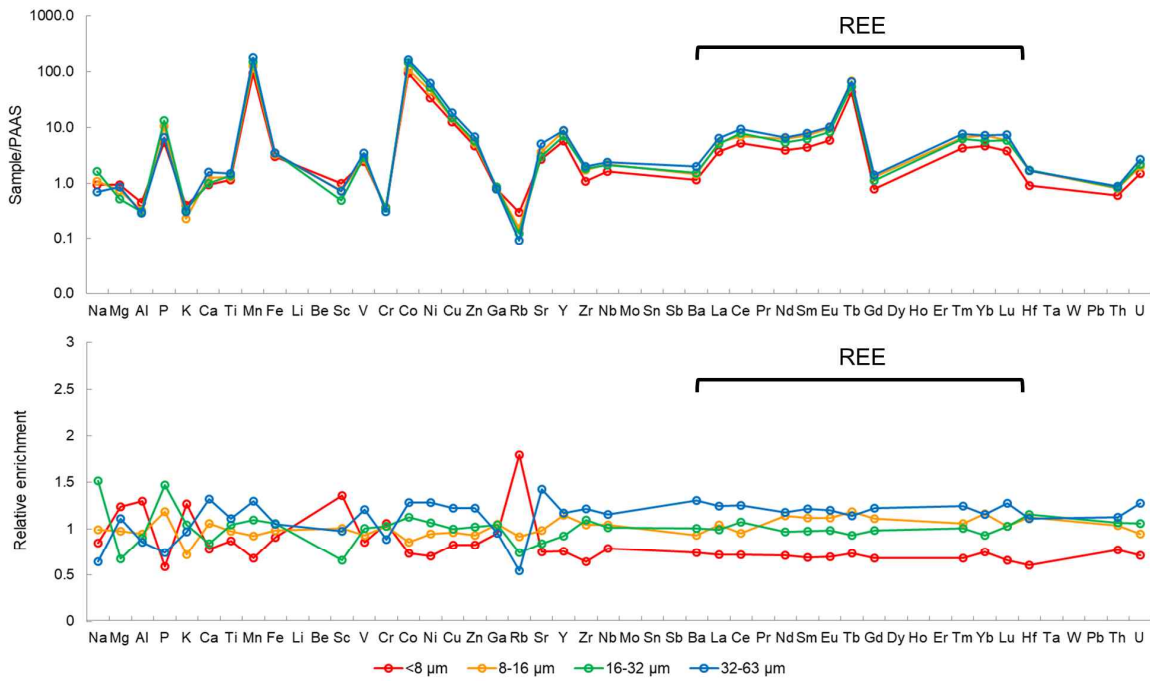
Figure 3.2.1.8. Size distribution of manganese nodule tailings (<64 μm) experimentally reproduced under different conditions

(3) 망간단괴 양광재현 잔류물 화학분석

양광재현실험을 통해 파쇄, 침강법으로 입자크기별(63-2000 μm , 20-63 μm , <20 μm)로 분리된 양광재현 잔류물의 화학분석을 실시하였다. 분석에는 한국해양과학기술원의 ICP-MS를 활용하였다.

앞서 살핀 단순파쇄물(표준시료)의 경우와 마찬가지로, 다양한 조건의 양광 재현실험을 통해 생성된 파쇄물 또한 입자크기별 원소 구성은 대동소이한 것으로 나타났다(Fig. 3.2.1.9). 가장 특기할만한 차이는 세립질에 상대적으로 적게 포함되는 REE로, 파쇄가 가장 심하게 발생했을 것으로 여겨지는 실험조건 하에서 최대 4배 가량의 함량 차이를 확인할 수 있었다. 또한 방류 가능성이 높은 세립질 입자일수록 Cu, Ni, Co, Mn, Zn 등 유용원소가 다소 적게 포함되는 경향이 확인되었으나, 평균값 대비 감소폭은 50% 이내로 절대함량은 여전히 매우 높으므로 세립질의 입자도 경제적인 회수 가치가 충분한 것으로 판단된다.

(a) operation time = 15 min, concentration = 5%



(b) operation time = 35 min, concentration = 10%

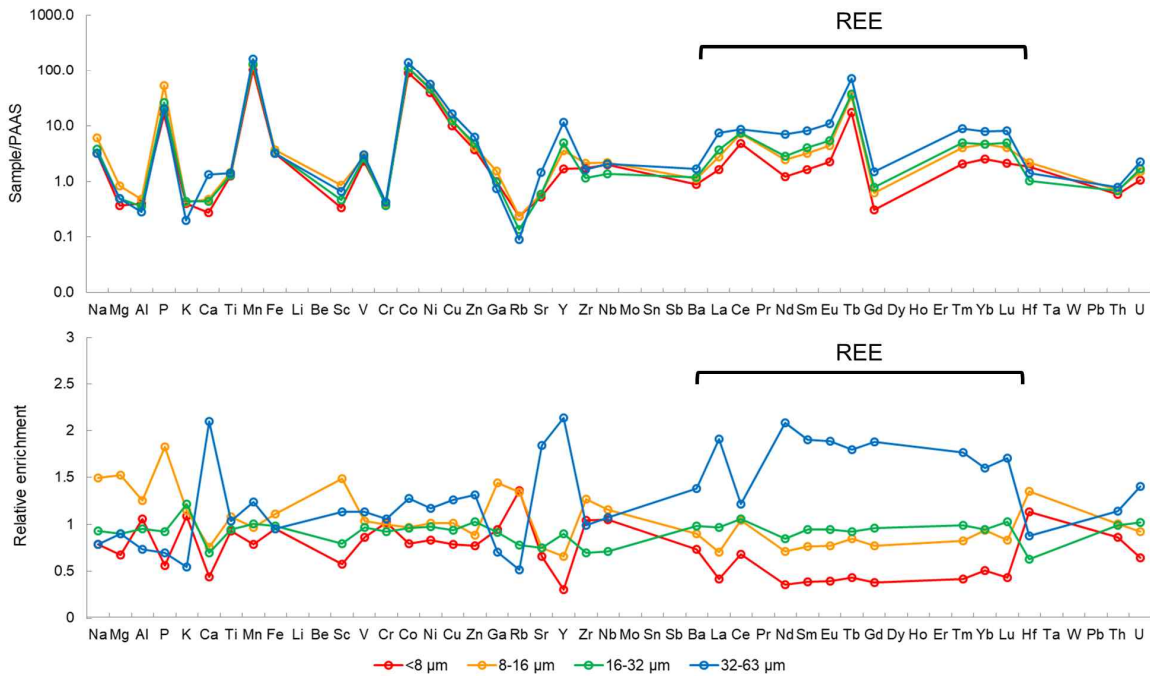


Figure 3.2.1.9. Representative results of chemical composition analysis on the experimentally reproduced manganese nodule tailings

다. 오염인자 용출 실험

(1) 동태평양 현장용출 실험

동태평양 현장에서는 망간단괴와 열수광상 2가지 선풍잔류물을 대상으로 63-2000 μm , 20-63 μm , 20 μm 이하 사이즈에 대하여 1시간-10일 동안 시간에 따른 미량원소 용출 특성을 조사하였다(Fig. 3.2.1.10). 용출실험에 사용한 해수는 표층수만 이용하였으며, 망간단괴와 열수광상 시료를 1 g/L의 비율로 넣은 뒤 교반기로 지속적으로 혼합해가며 실험을 실시하였다. 각 시간에 대해 약 50 ml의 시료를 원심분리하였고 상등액을 미리 산세척된 0.4 μm pore size의 필터를 이용하여 주사기로 여과를 한뒤 초고순도 질산(HNO_3)를 가해 pH를 1 이하로 유지한뒤 실험실로 옮겨 SeaFAST와 유도결합 플라즈마 질량분석기가 결합된 해수 극미량원소 자동분석기로 미량원소를 분석하였다.

동태평양

망간단괴, 열수광상 : 2개 types

63-2000 μm , 20-63 μm , < 20 μm : 3개 사이즈별

1hr ~ 10 days 시간(14 times)에 따른 용출량 파악

(장기 용출특성 / 동물플랑크톤 영향)

해수는 표층수만 이용

해수 1L 당 선풍잔류물 1g의 비율



Figure 3.2.1.10. In-situ leaching experiment scheme in East Pacific Ocean

망간단괴에서 용존크롬(Cr)의 용출특성은 시간에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며 모든 크기의 망간단괴 시료에서 용존 Cr 농도가 해수시료(173.4 ng/kg)에 비해 높았다(Fig. 3.2.1.11). 입자 크기가 20 μm 이하인 망간단괴 시료는 63-2000 μm 의 시료에 비해 용출 농도가 약 2.5배 높은 것으로 나타났다. 열수광상의 경우, 시료가 혼합된 직후부터 이후 10일까지 지속적으로 농도가 감소하였고, 20 μm 이하의 사이즈는 급격한 농도 변화가 존재하여 초기에 비해 91배 낮은 농도로 나타났다.

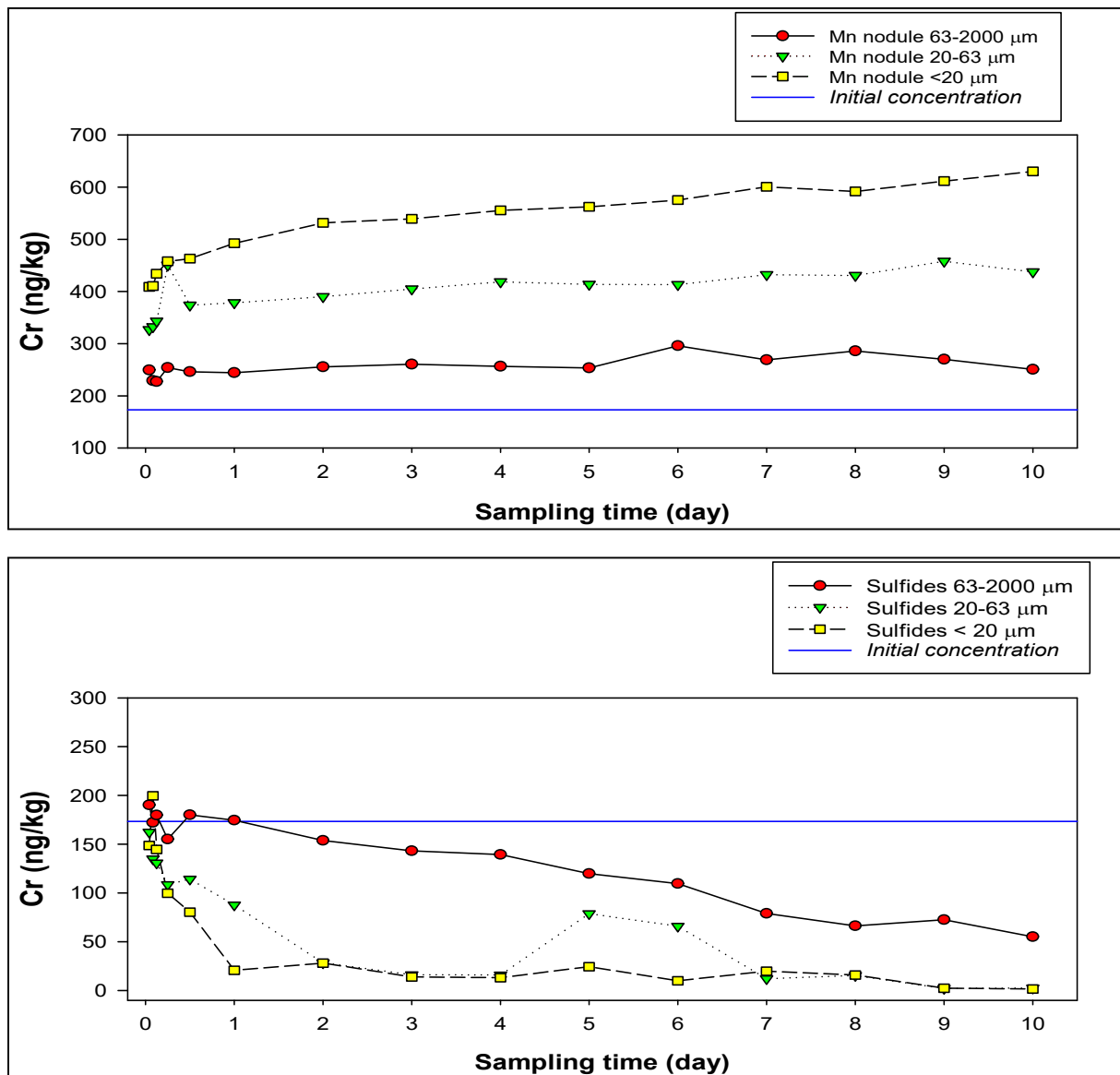


Figure 3.2.1.11. Cr concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 망간(Mn)은 초기부터 3일까지는 농도 증가 폭이 작았으나 이후 점차적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3.2.1.12). 특히 20 μm 이하의 용존성 망간 용출이 63-2000 μm 보다 약 4배 높았다. 열수광상은 용출실험 초기부터 배경농도인 86.80 ng/kg을 크게 상회하는 농도를 보였으며, 10일 후 63-2000 μm 가 52,554 ng/kg, 20-63 μm 이 94,181 ng/kg, 20 μm 이하가 146,521 ng/kg으로 가장 작은 사이즈가 큰 사이즈에 비해 2.8배 농도가 높았다. 그러나 시간에 따른 뚜렷한 증가는 보이지 않았다.

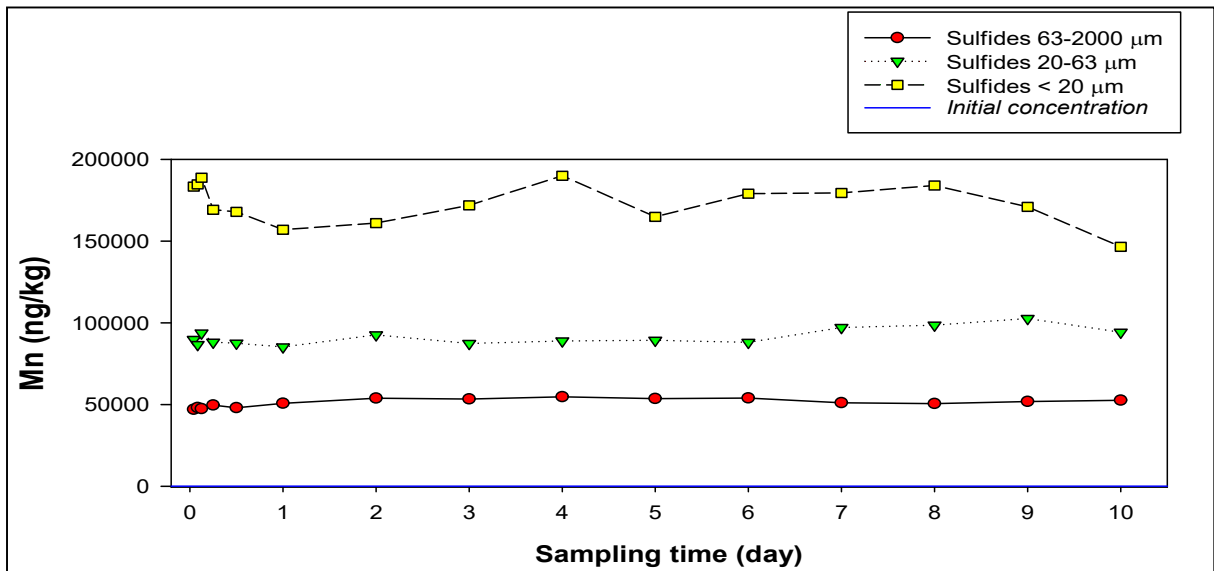
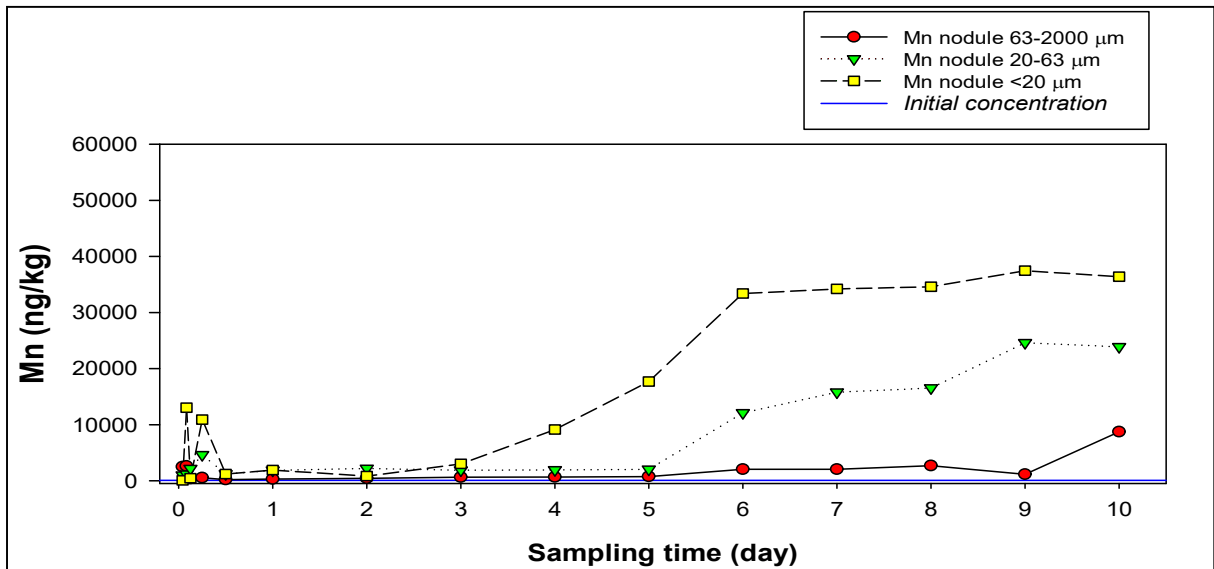


Figure 3.2.1.12. Mn concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 철(Fe)은 초기 5일간 소폭으로 농도가 증가하는 경향을 보였으며, 이후 시간에 따라 점차 증가하였다(Fig. 3.2.1.13). 특히 크기 20 μm 이하의 망간단괴 시료에서는 하루동안 3배 이상의 급격한 농도 변화가 나타났고, 10일을 기준으로 하였을 때, 20 μm 이하의 입자는 63-2000 μm 입자 크기의 시료에 비해 2.2배 농도가 높았다. 열수광상의 경우, 모든 시료가 배경 농도인 459.89 ng/kg에 비해 높은 용출 농도를 보였고, 시간 변화에 따른 큰 증가는 보이지 않았다.

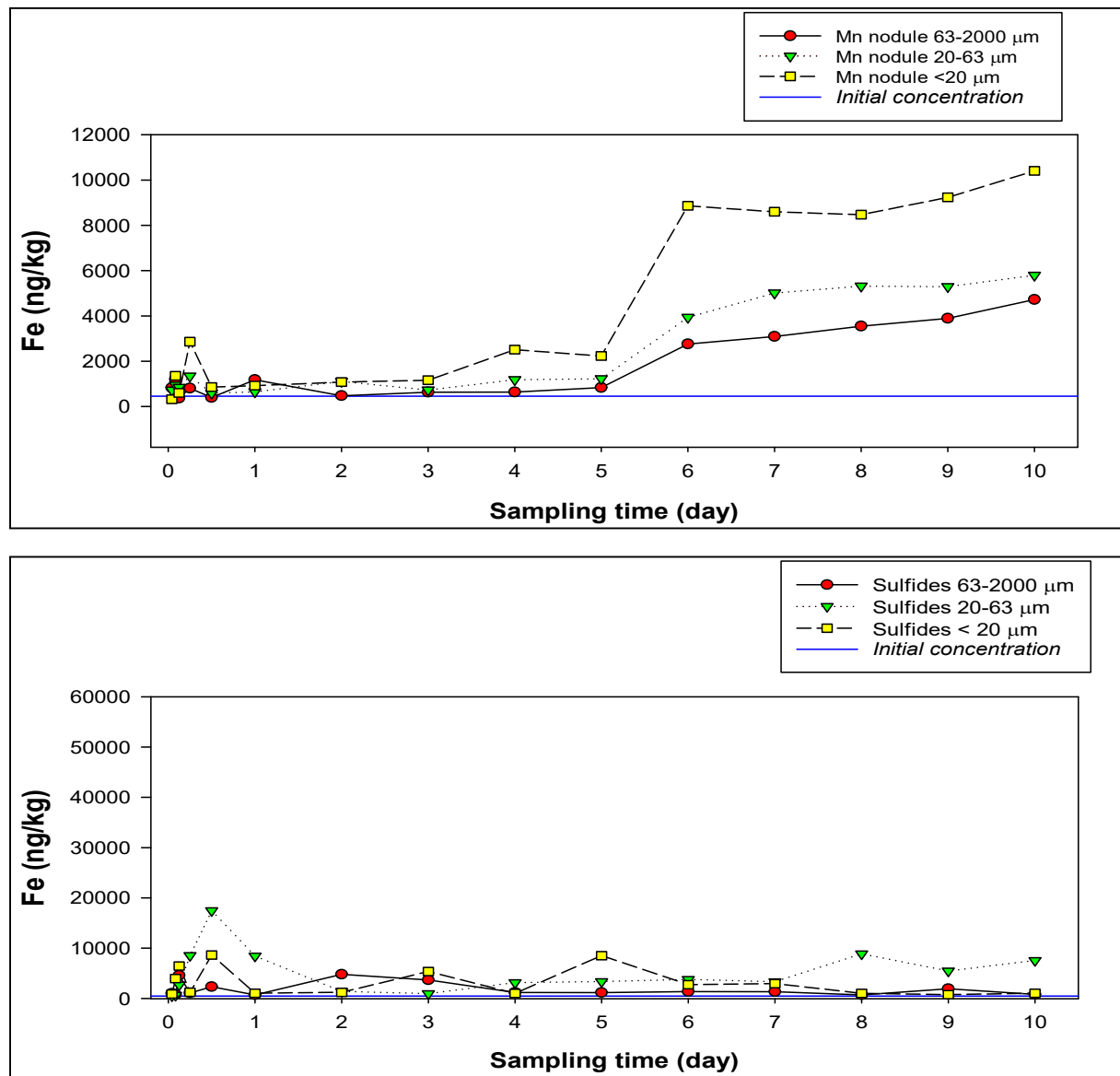


Figure 3.2.1.13. Fe concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 코발트(Co)는 초기 3일 동안에는 용출 농도의 변화가 미비하였으나 3일 이후 점차적으로 농도가 증가하였다(Fig. 3.2.1.14). 20 μm 이하의 망간단괴 시료는 63-2000 μm 에 비해 약 4.4배 이상 높은 용출 농도를 보였다(10일 기준). 열수광상의 경우, 모든 시료에서 해수 배경 농도 이상의 높은 농도를 보였고, 시간 증가에 따라 농도도 증가하였다. 입자 크기가 작은 20 μm 이하의 시료는 10일 기준 39,688 ng/kg, 63-2000 μm 는 12,478 ng/kg 의 농도로 입자 크기에 따라 3배 이상의 차이가 있었다.

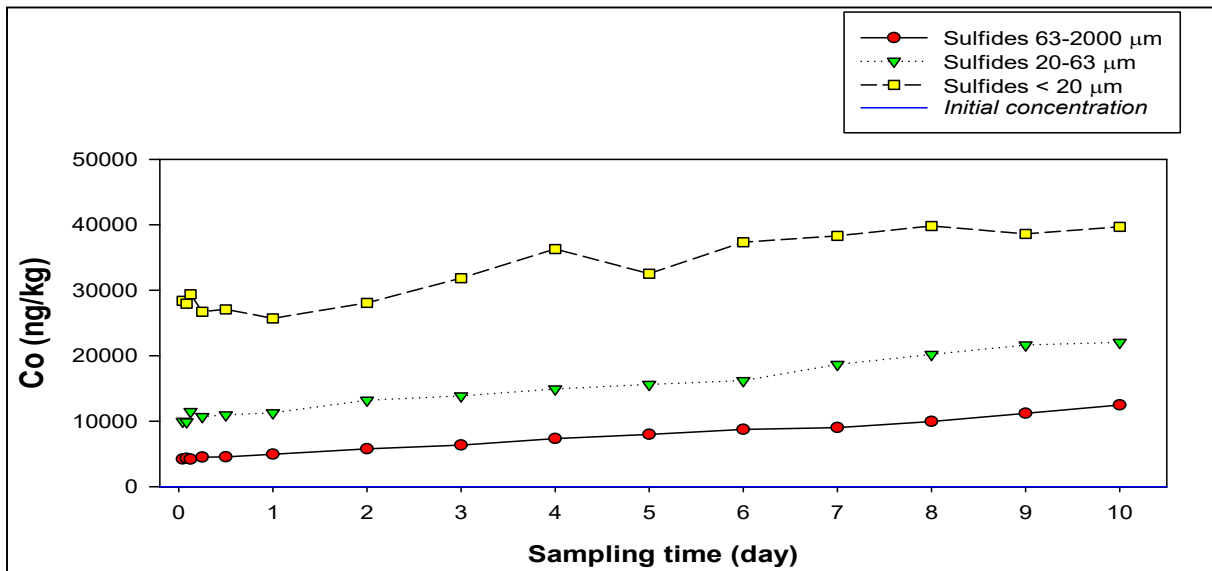
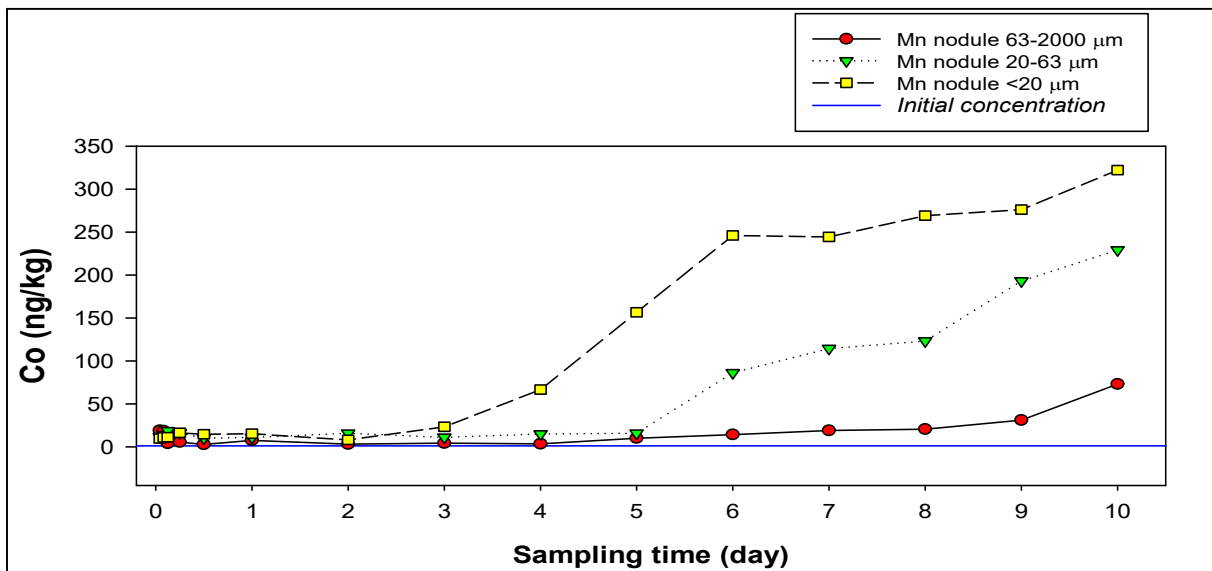


Figure 3.2.1.14. Co concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 구리(Cu)의 용출 특성은 초기 농도가 증가하였다가 12시간까지 감소한 뒤, 이후 시간에 따라 농도가 증가하였다(Fig. 3.2.1.15). 10일 기준 20 μm 이하는 2,274 ng/kg, 20-63 μm 은 1,842 ng/kg, 63-2000 μm 은 1,020 ng/kg의 농도를 보였고, 입자 크기에 따라 2.2배의 농도 차이가 있었다. 열수광상의 경우 배경 농도인 103.4 ng/kg을 크게 상회하는 농도로 나타났으며, 63-2000 μm 의 사이즈가 큰 입자는 초기에 78,067 ng/kg의 높은 농도를 보였으나 시간에 따라 점차 농도가 감소하였다.

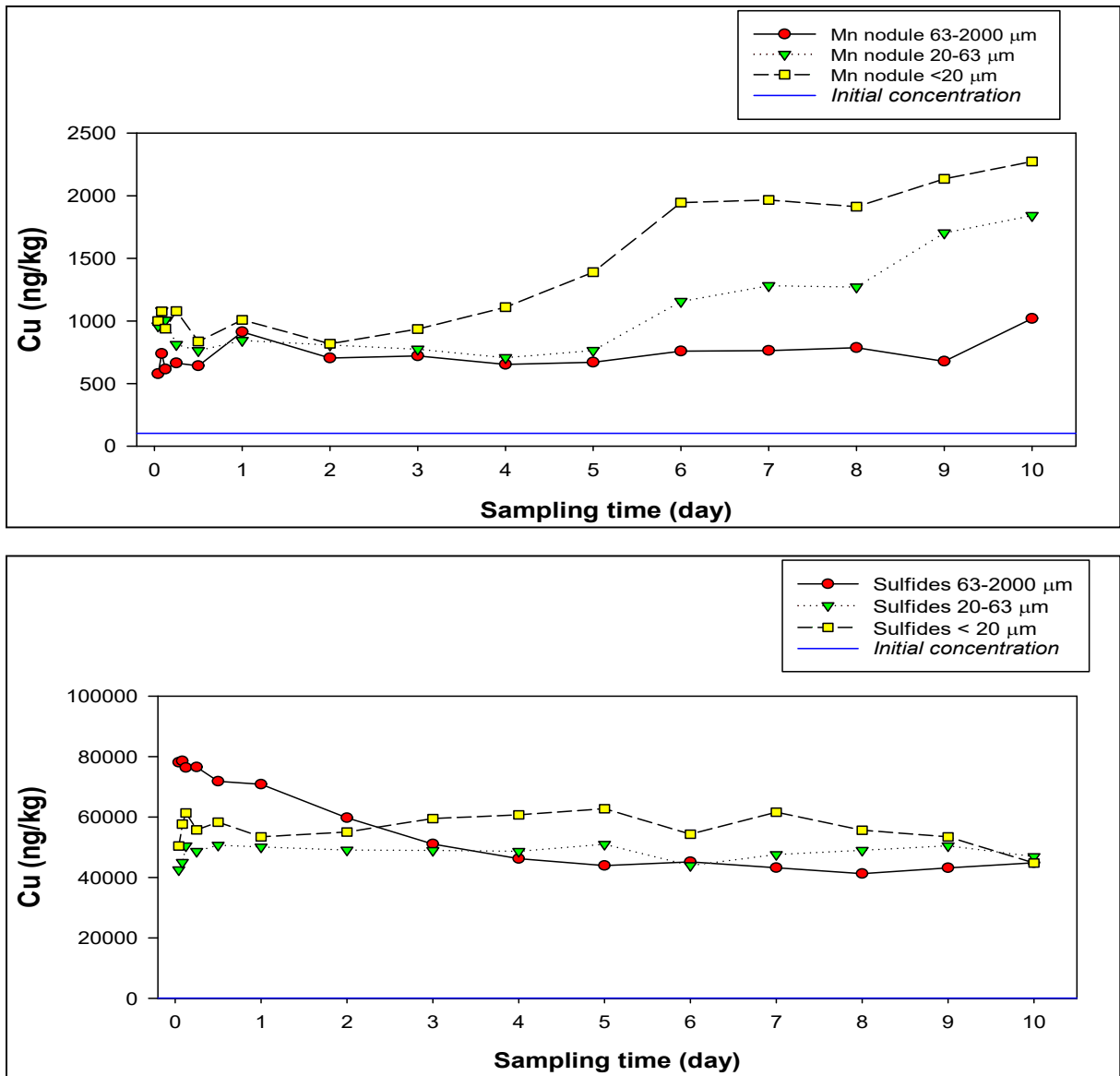


Figure 3.2.1.15. Cu concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴 용출 실험의 경우 용존성 아연(Zn) 농도는 모든 크기 입자에서 해수 시료 (1589.9 ng/kg)에 비해 크게 낮은 특징을 보였으며, 시간에 따라 용출 농도가 감소하였다 (Fig. 3.2.1.16). 열수광상의 경우, 63-2000 μm 입자의 용출 시에는 시간에 따른 농도 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았으나 20 μm 이하와 63-2000 μm 입자에서는 시간에 따라 점차적으로 농도가 증가하였다. 특히 20 μm 이하는 63-2000 μm 입자보다 5.5배 높은 농도를 보였다.

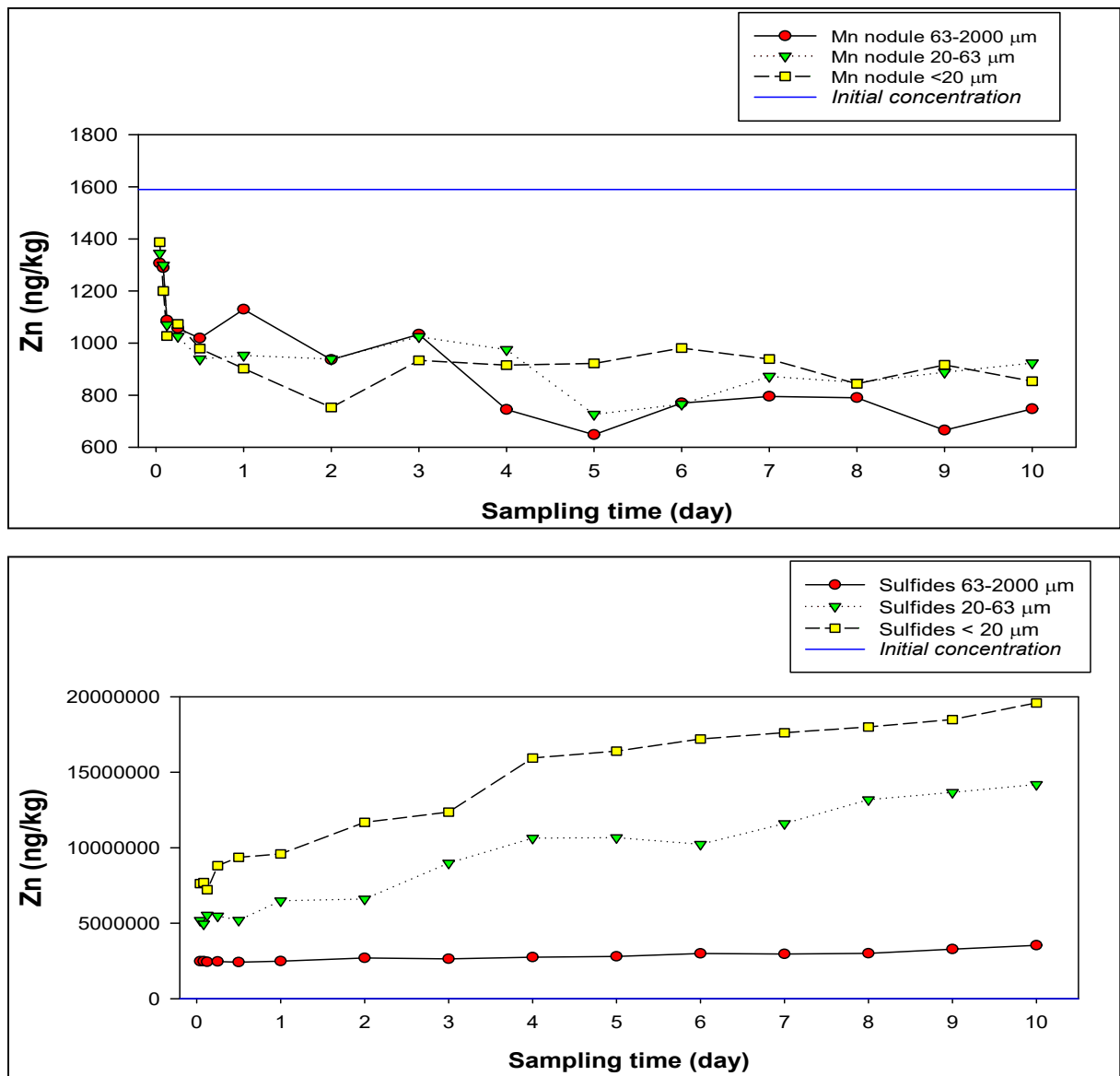


Figure 3.2.1.16. Zn concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존 비소(As)의 농도는 시간에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였으며, 모든 입자 크기에서 해수 배경농도(1899.1 ng/kg) 보다 낮은 용존성 As의 농도가 나타났다(Fig. 3.2.1.17). 12시간 이내의 초기 실험 시간동안 용출 농도가 일시적으로 증가하였으나 이후 시간 변화에 따라 감소하였다. 열수광상은 해수 배경농도에 비하여 크게 낮은 농도를 보였으며, 20 μm 이하, 20-63 μm 는 뚜렷한 농도 변화가 나타나지 않았다. 63-2000 μm 의 입자는 초기 용출 농도에 비해 2배 이상 낮은 농도로 나타났다(10일 기준).

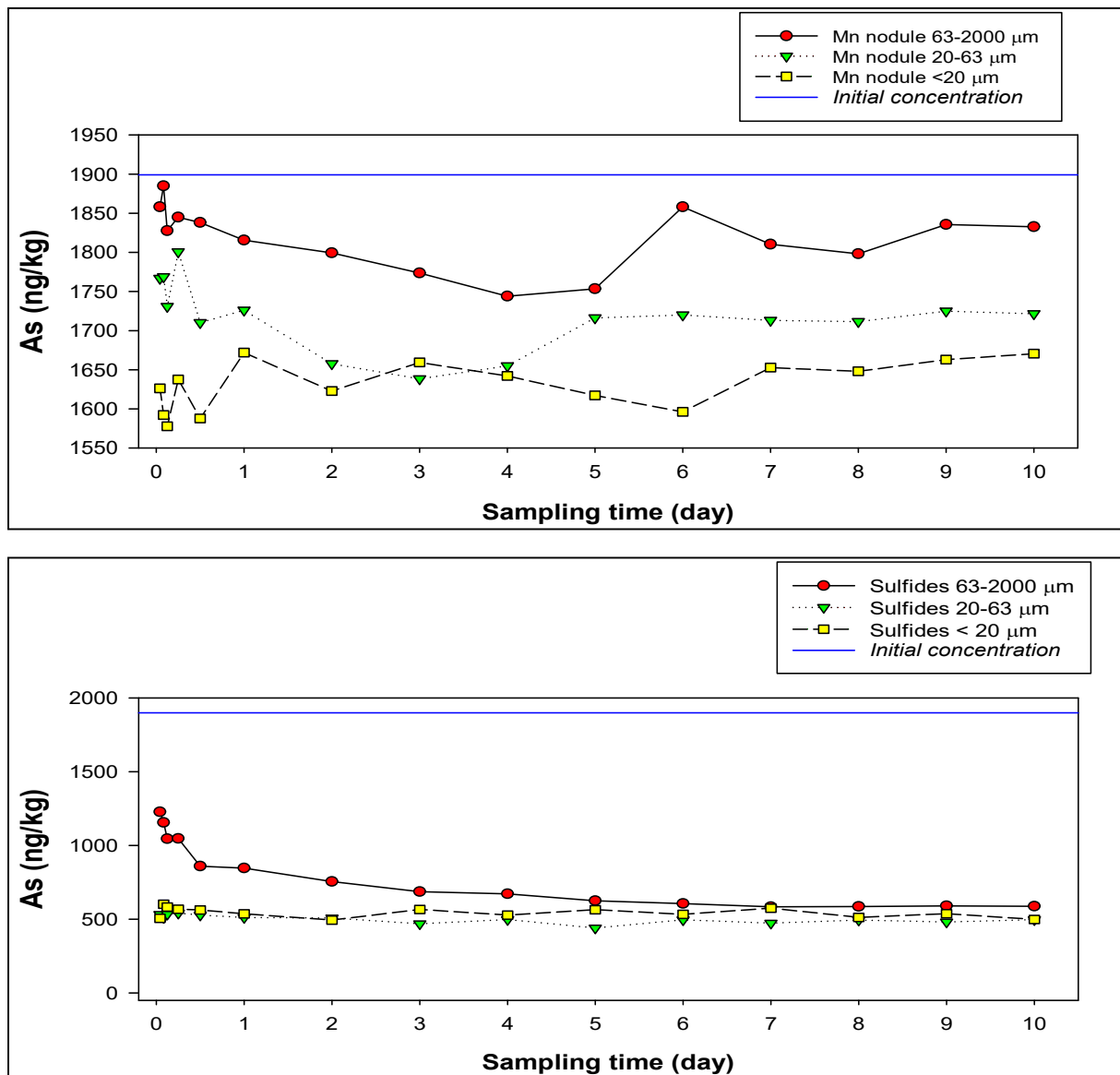


Figure 3.2.1.17. As concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴의 경우 용존 몰리브덴(Mo)의 농도가 시간에 따라 점차적으로 증가하였고 입자 크기에 따라 3.9배 이상으로 큰 농도 변화가 있었다(Fig. 3.2.1.18). 모든 입자 크기에서 망간단괴 및 열수광상 내 용존 Mo의 농도는 해수 배경농도인 10841 ng/kg에 비하여 높게 나타났다. 열수광상에서도 시간에 따라 용존성 Mo의 용출 농도가 증가하였다. 20 μm 이하의 입자 크기가 작은 시료에서는 10일 기준 31172 ng/kg, 20-63 μm 은 25378 ng/kg, 63-2000 μm 은 21430 ng/kg의 농도로 나타났다.

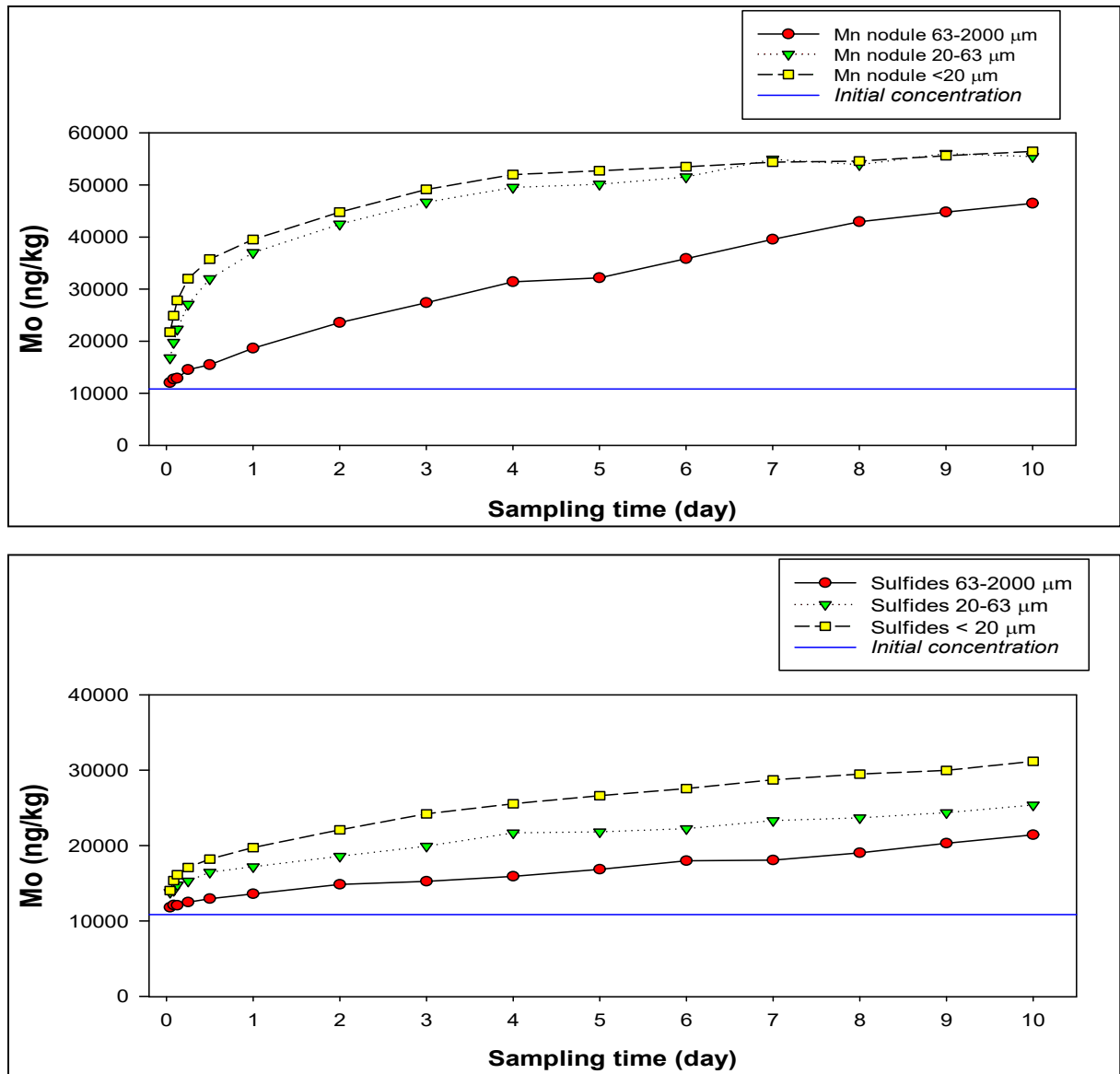


Figure 3.2.1.18. Mo concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 카드뮴(Cd)의 용출특성은 63-2000 μm 크기의 입자에서는 시간에 따라 용출 농도가 증가하는 것으로 나타났고, 20-63 μm , 63-2000 μm 입자에서는 초기에 농도가 높았으나 시간 변화에 따라 농도가 감소하는 특성을 보였다(Fig. 3.2.1.19). 망간단괴 및 열수광상에서 용존 Cd의 농도는 배경농도(0.579 ng/kg)보다 높게 나타났다. 열수광상 시료는 시간에 따라 농도가 증가하였으나 20 μm 이하의 사이즈가 작은 입자를 제외하고는 뚜렷한 농도 변화가 존재하지 않았다.

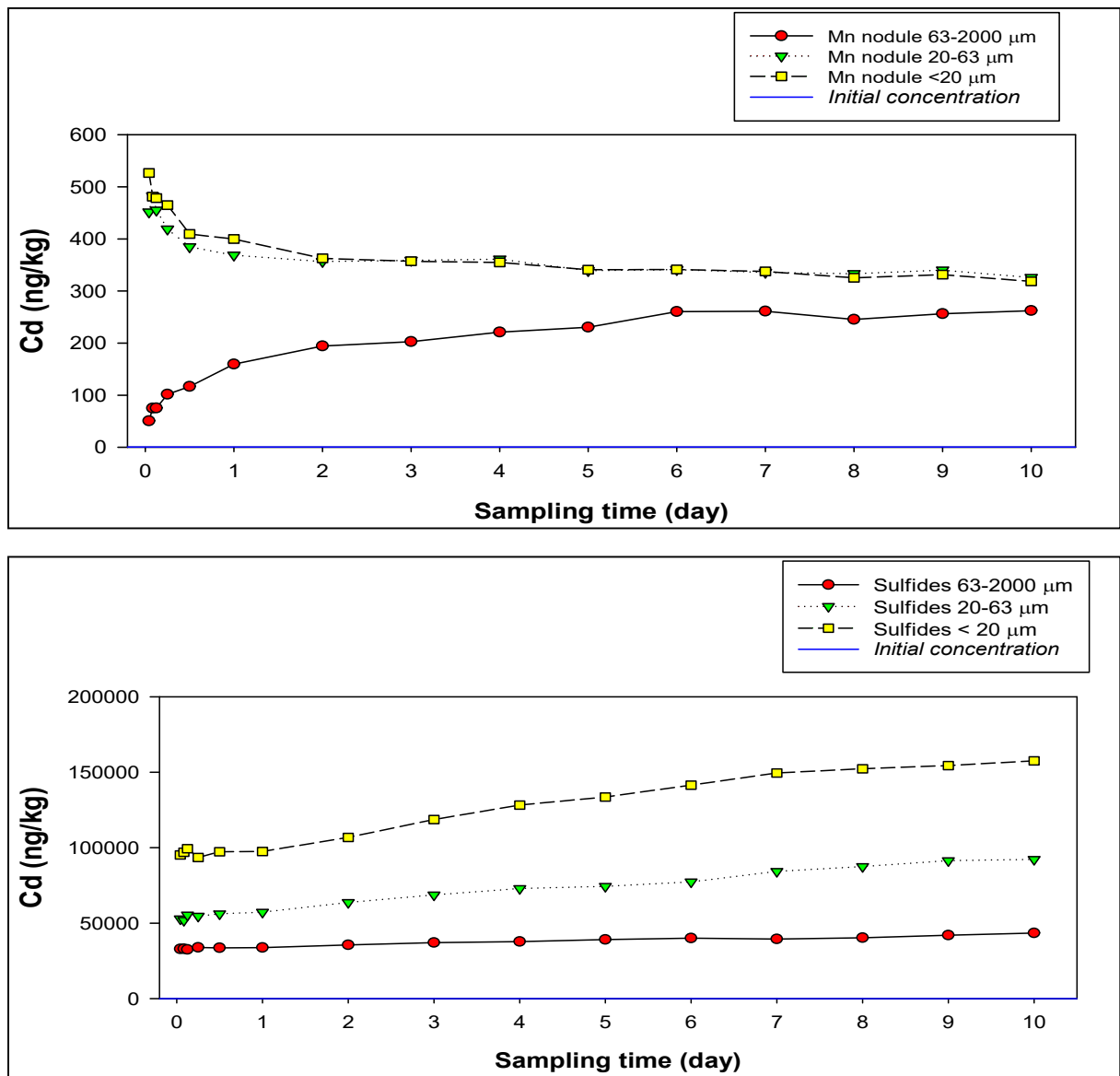


Figure 3.2.1.19. Cd concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존 바륨(Ba)의 농도는 초기에 63-2000 μm 입자에서 가장 낮았으나 (5513 ng/kg), 시간에 따라 점차 증가하여 최종 용출 농도(10일)는 모든 입자 크기에서 유사한 것으로 나타났다(Fig. 3.2.1.20). 열수광상의 경우 초기 3시간동안 용출 농도가 급격히 증가한 뒤 큰 변동을 보이지 않았으나, 20 μm 이하의 시료는 3시간 이후 농도가 감소하여 최대 농도와 최소 농도 간에 1.4 배의 차이가 있었다. 용존성 Ba의 해수 중 배경농도는 4313.8 ng/kg으로 망간단괴와 열수광상 시료 모두 배경농도 이상으로 나타났다.

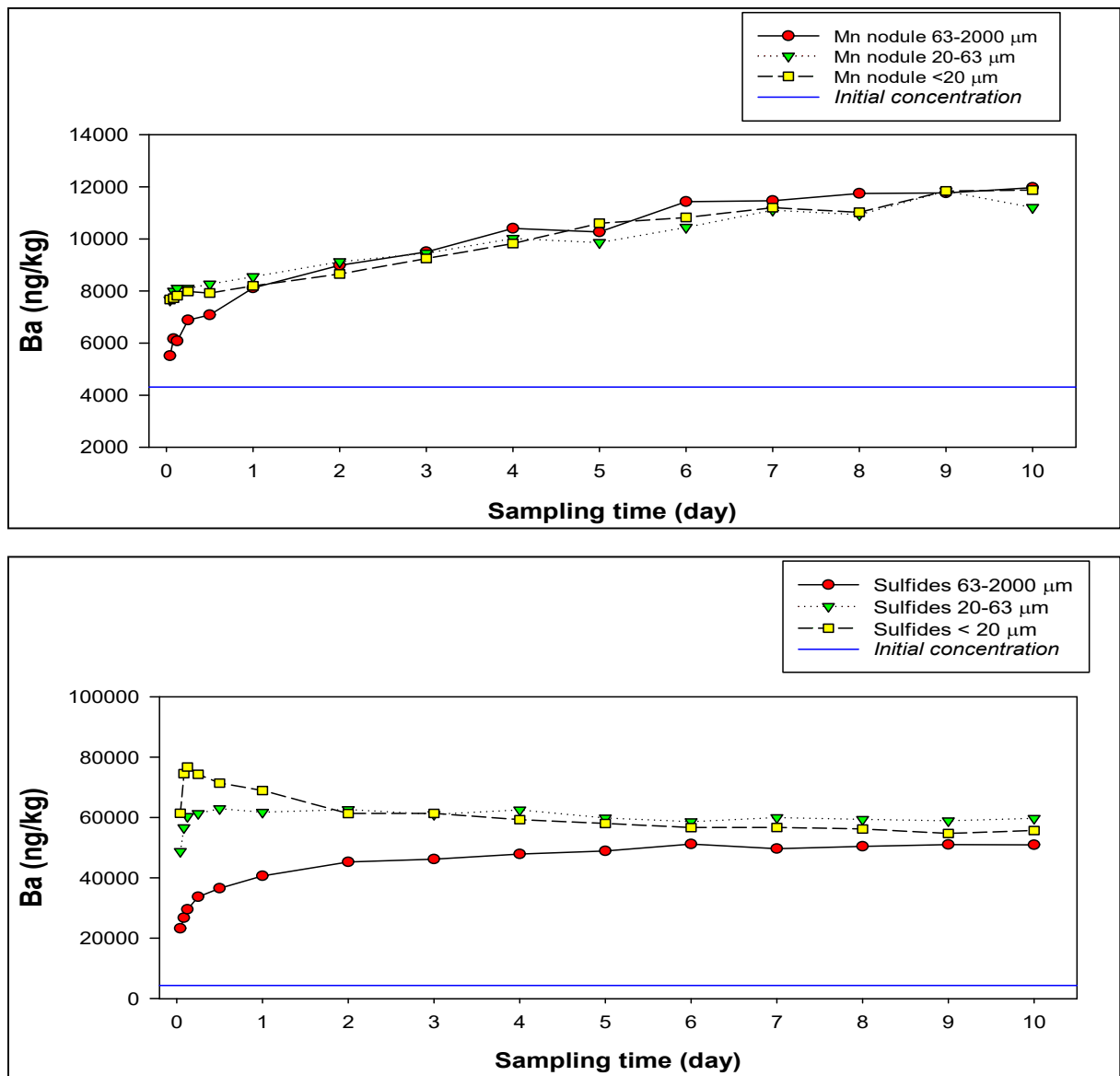


Figure 3.2.1.20. Ba concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴 시료의 경우 용존 네오디뮴(Nd)는 모든 입자 크기에서 배경농도인 1.653 ng/kg 이상의 농도로 존재하였으며, 특히 20 μm 이하 입자 용출 실험의 경우 5일 이후에 급격한 농도 변화를 보여 초기에 비하여 농도가 약 4.7배 증가하였다(Fig. 3.2.1.21). 열수 광상 실험의 경우 초기에 Nd가 고농도로 용출된 후 12시간 이내에 급격히 감소하는 것으로 나타났고, 이후 시간에 따라 두드러진 농도 변화는 입자 크기와 무관하게 관찰되지 않았다.

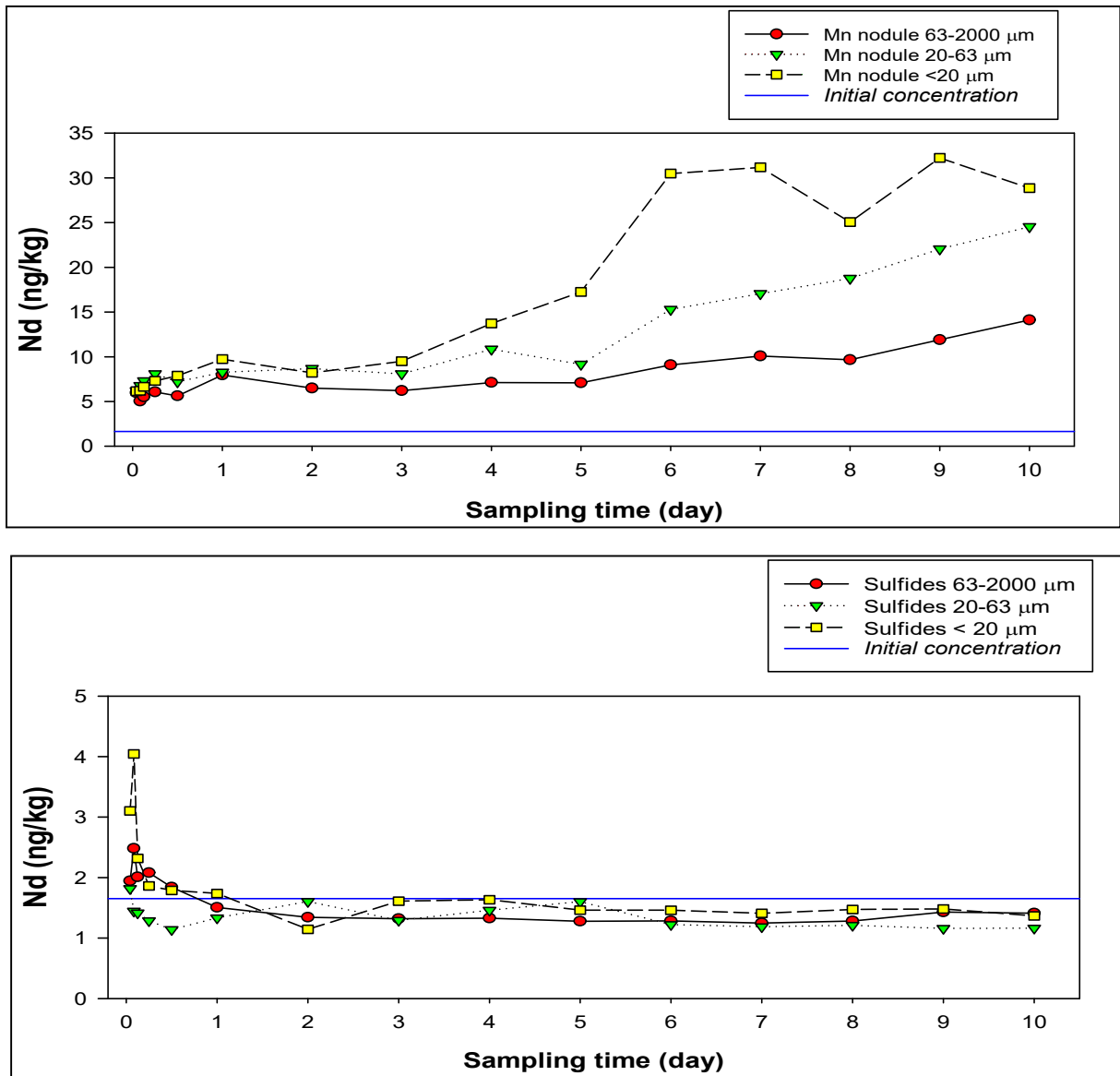


Figure 3.2.1.21. Nd concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존성 납(Pb)의 농도는 초기에는 배경농도인 24.622 ng/kg에 비해 낮은 특성을 보였으나, 시간에 따라 증가하여 4일 이후 20 μm 이하의 입자와 20-63 μm 의 입자는 배경농도 이상의 농도로 용출되었다(Fig. 3.2.1.22). 20 μm 의 크기가 작은 입자는 초기에 9.8 ng/kg의 농도를 보였으나 이후 5.8배 증가하여 56.9 ng/kg의 농도로 나타났다. 열수광상의 경우 초기에는 배경농도의 181배 이상의 고농도(20 μm 이하 기준)로 존재하였으나 시간에 따라 점차적으로 농도가 감소하여 10일 이후 254.7 ng/kg로 나타났다.

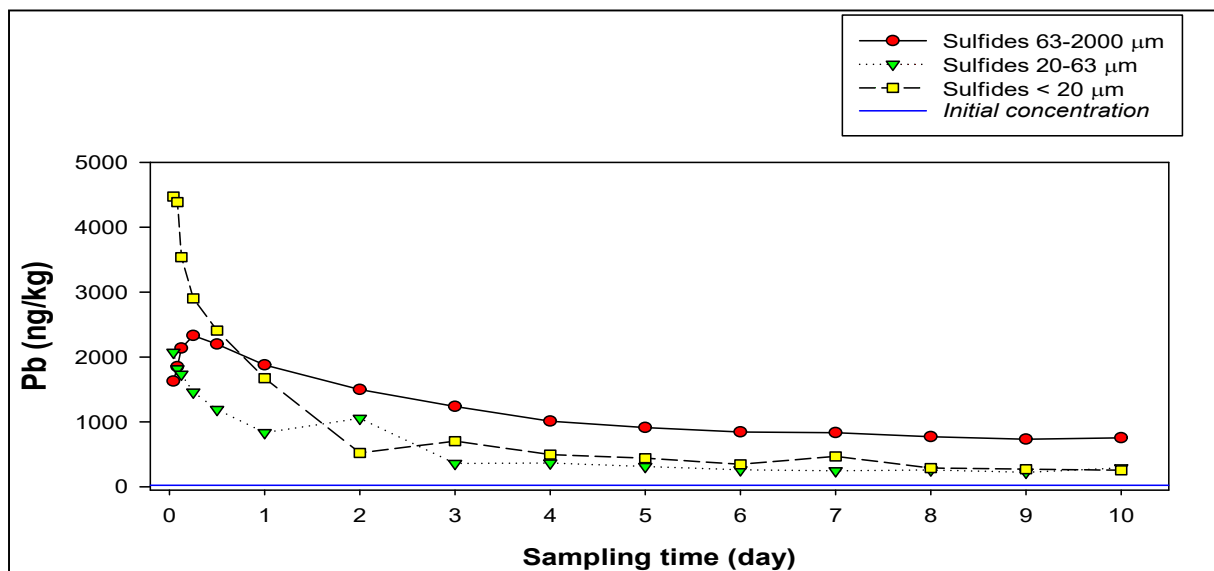
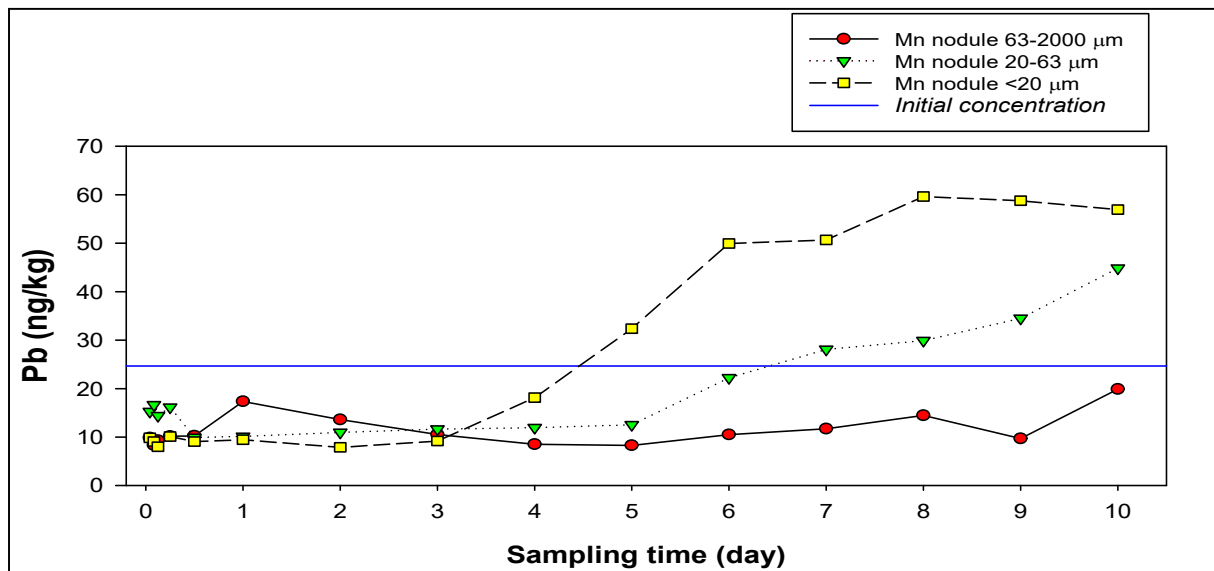


Figure 3.2.1.22. Pb concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

(2) 인도양 현장용출 실험

인도양 현장에서는 망간단괴와 열수광상 2가지 선광잔류물을 대상으로 63-2000 μm , 20-63 μm , 20 μm 이하 사이즈에 대하여 1시간-12시간 동안 시간에 따른 미량원소 용출 특성을 조사하였다(Fig. 3.2.1.23). 용출실험에 사용한 해수와 1000 m 수심에서 채취한 해수를 이용하였으며, 망간단괴와 열수광상 시료를 0.01g/L, 0.1g/L, 1g/L의 비율로 넣은 뒤 용출실험을 실시하였다. 표층수의 경우, main deck의 pool 내에서, 1000 m 수심은 현장해수의 온도를 유지하기 위하여 냉장고에서 미량원소 용출특성을 조사하였다. 각 시간에 대해 약 50 ml의 시료를 원심분리하였고 상등액을 미리 산세척된 0.4 μm pore size의 필터를 이용하여 주사기로 여과를 한 뒤 초고순도 질산(HNO_3)를 가해 pH를 1 이하로 유지한 뒤 실험실로 옮겨 SeaFAST와 유도결합 플라즈마 질량분석기가 결합된 해수 극미량원소 자동분석기로 미량원소를 분석하였다.



Figure. 3.2.1.23. In-situ leaching experiment scheme in Central Indian Ocean

망간단괴에서 용존 크롬(Cr)의 용출특성은 시간이 지남에 따라 지속적으로 농도가 증가하였다(Fig. 3.2.1.24). 망간단괴의 사이즈가 63-2000um의 시료가 20um이하에 비해 약 1.4배 높은 용출 특성을 보였다. 열수광상의 경우, 모든 시료에서 용존 크롬의 농도가 해수시료에 비해 낮은 특징을 보였으며, 시간이 증가함에 따라 점차적으로 농도가 감소하는 경향을 나타냈다. 용존 크롬은 망간단괴에서 1g/L가 0.01g/L에 비해 약 2배 높은 농도로 용출되었으며, 또한 망간단괴와 열수광상 시료 모두 표층수보다 1000m 해수에서 용출실험을 시행하였을 때 6시간 이후 급격하게 크롬이 용출(망간단괴)되거나, 제거(열수광상)되는 것을 알 수 있었다.

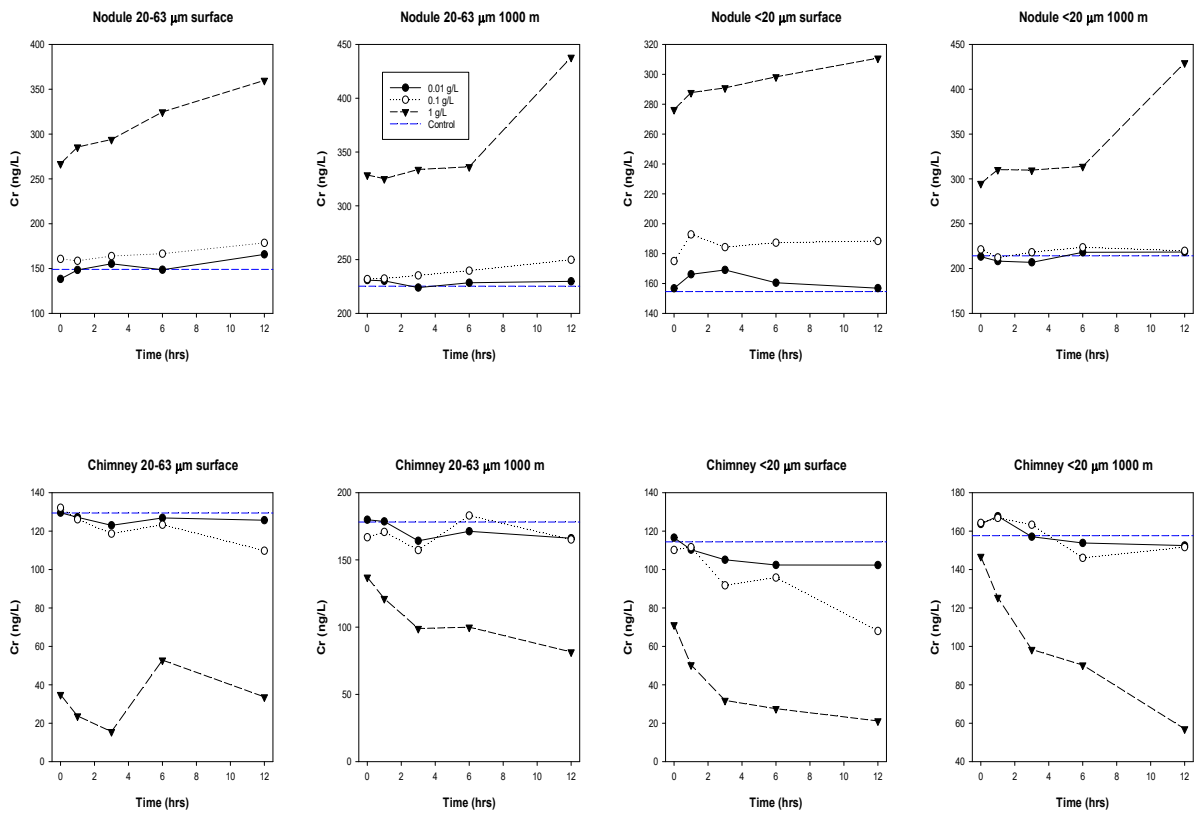


Figure 3.2.1.24. Cr concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

용존 망간은 망간단괴 시료 중 20-63 μm 의 경우 약 4일 이후 급격하게 농도가 증가하는 경향을 보이며, 이와는 반대로 20 μm 이하일 경우 약 3일 뒤 농도가 급격하게 감소하였다. 망간단괴 시료는 모두 control보다 높은 농도로 망간이 용출되었고, 20-63 μm 의 경우 $1 > 0.01 > 0.1$ g/L의 순으로 용출되는 망간의 농도가 높았으며, 20 μm 이하는 $0.1 > 1 > 0.01$ g/L의 순이었다(Fig. 3.2.1.25). 열수광상 시료는 망간단괴와 마찬가지로 용출 시간에 관계없이 모두 control보다 높은 농도로 망간이 용출 되는 것을 알 수 있었다. 또한 20-63 μm 에서 1시간까지 농도가 조금 감소하였으나, 이후 12시간까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 20 μm 이하의 열수광상 시료는 표층수로 용출 하였을 때, 3일까지 농도가 감소하다가 이후 조금씩 증가하는 경향을 나타냈으나 1000m 해수를 사용하여 용출하였을 때는 6시간에서 가장 높은 농도를 보인 후 12시간까지 감소하는 경향을 보였다. 또한 20-63 μm 는 1000m 해수에서 망간이 더 높은 농도로 용출되는 특성을 나타냈으며, 20 μm 이하는 표층수에서 망간이 더 많이 용출되는 것을 알 수 있었다.

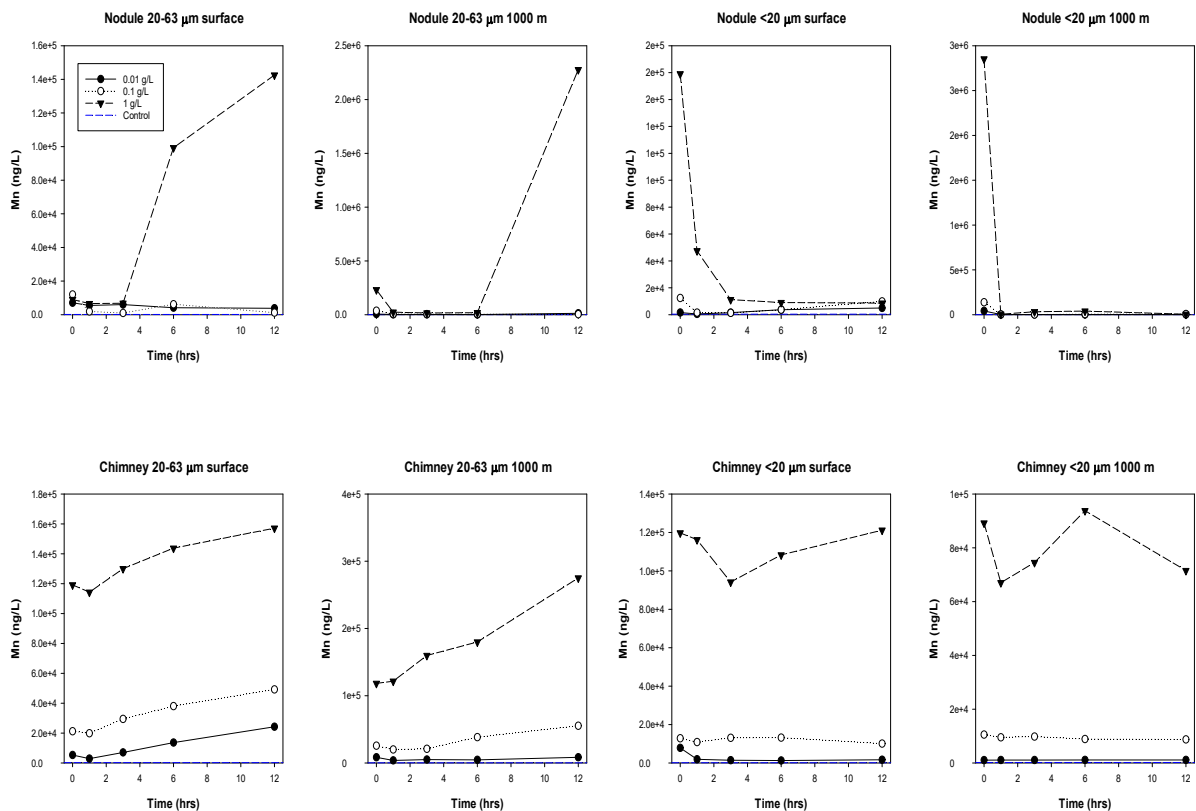


Figure 3.2.1.25. Mn concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

용존 철은 모든 시료에서 control보다 높은 농도로 용출되었으며, 20-63 μm (표층수 용출)의 경우 망간단괴와 열수광상 모두 6시간 이후에 급격하게 높은 농도로 용출되는 특성을 나타냈다(Fig. 3.2.1.26). 반면, 1000m 해수를 사용해 용출한 경우 망간단괴와 열수광상 모두 1시간 이후 급격하게 농도가 감소하였다. 20 μm 이하의 망간단괴와 열수광상은 초기에 높은 농도로 용출되었다가 감소하는 특징을 보였으며, 시료는 모두 control보다 높은 농도로 철이 용출되는 것을 알 수 있었다. 또한 1g/L의 시료가 0.01g/L보다 평균적으로 약 194배 높은 농도로 용출되었다.

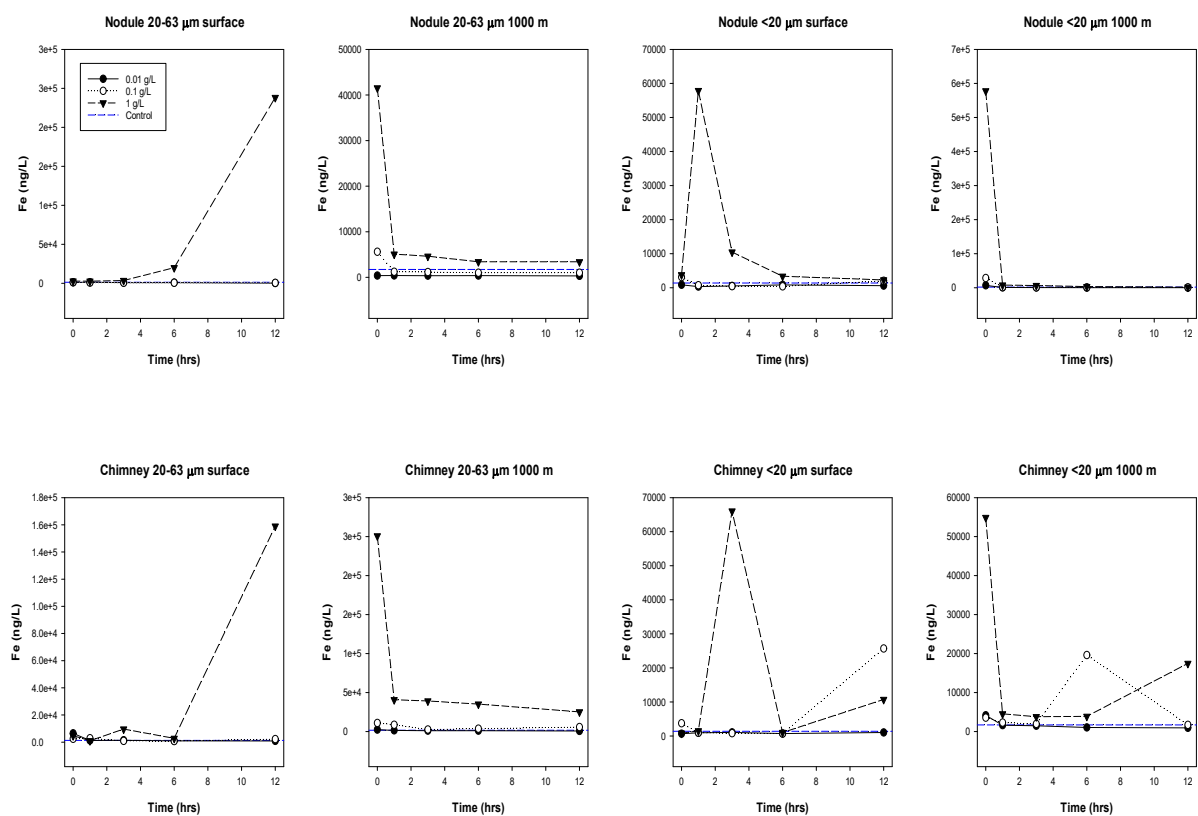


Figure 3.2.1.26. Fe concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존 코발트는 20-63um에서(1g/L 기준) 표층수와 1000m 모두 6시간 이후 급격하게 용출되었고, 반면 20um이하는 초기에 급격하게 용출되었다가 1시간이후 급감하는 경향을 보였다(Fig. 3.2.1.27). 용존 코발트는 20-63um일 때 $1 > 0.01 > 0.1$ g/L의 순으로 용출되는 농도가 높았으며, 1g/L가 0.1g/L에 비해 약 500배 이상 높은 농도로 용출되는 것을 알 수 있었다. 망간단괴 20um 이하의 시료는 초기에 가장 높은 농도로 용출된 후 1시간 이후 농도가 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다. 열수광상은 초기부터 12시간까지 지속적으로 농도가 증가하였으며 사이즈에 관계없이 비슷한 농도분포를 보였다. 열수광상 시료 20-63um, 20um이하 모두 표층해수가 1000m 해수로 용출한 것 보다 약 1.5 배 높은 농도로 용출되었으며, 용출된 코발트의 농도는 모두 control보다 높은 농도로 나타났다.

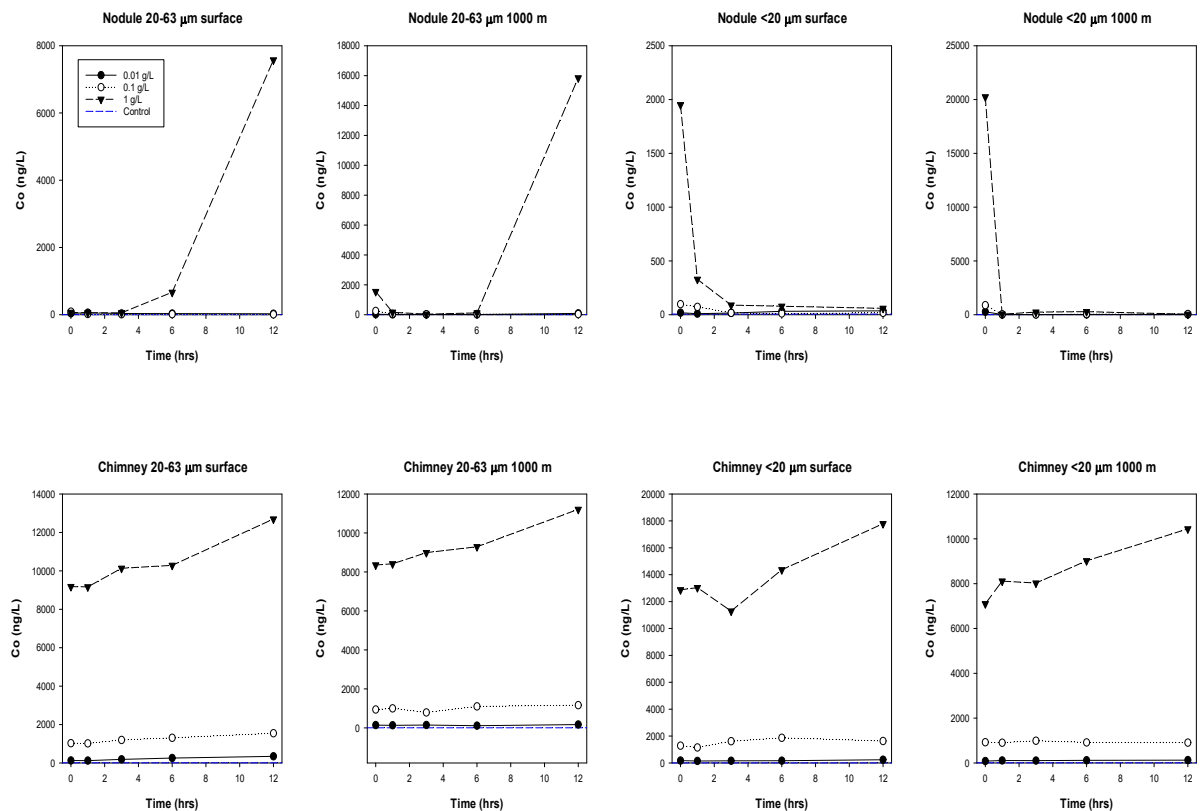


Figure 3.2.1.27. Co concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

용존 니켈은 표층해수로 용출하였을 경우 망간단괴 20-63 μm 에서 6시간 이후 급격하게 농도가 증가한 반면, 1000m 해수를 사용하여 용출한 경우에는 초기에 높은 농도로 용출된 후 1시간 이후 급감하는 경향을 나타냈다(Fig. 3.2.1.28). 20 μm 는 모두 초기에 용존 니켈이 높은 농도로 용출되었으며 1000m 해수는 급감한 이후 조금씩 증가하는 패턴을 보였다. 열수광상은 초기-1시간까지 농도가 약간 감소하였으나 이후 점차적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 1000m 해수로 용출한 20 μm 이하 시료의 경우에는 6시간까지 농도의 증가를 보였으나, 이후 12시간까지 농도가 감소하였다. 또한 망간단괴, 열수광상 모두 1g/L 시료가 0.01g/L 보다 평균적으로 약 20배 높은 농도로 니켈이 용출되는 것을 알 수 있었다.

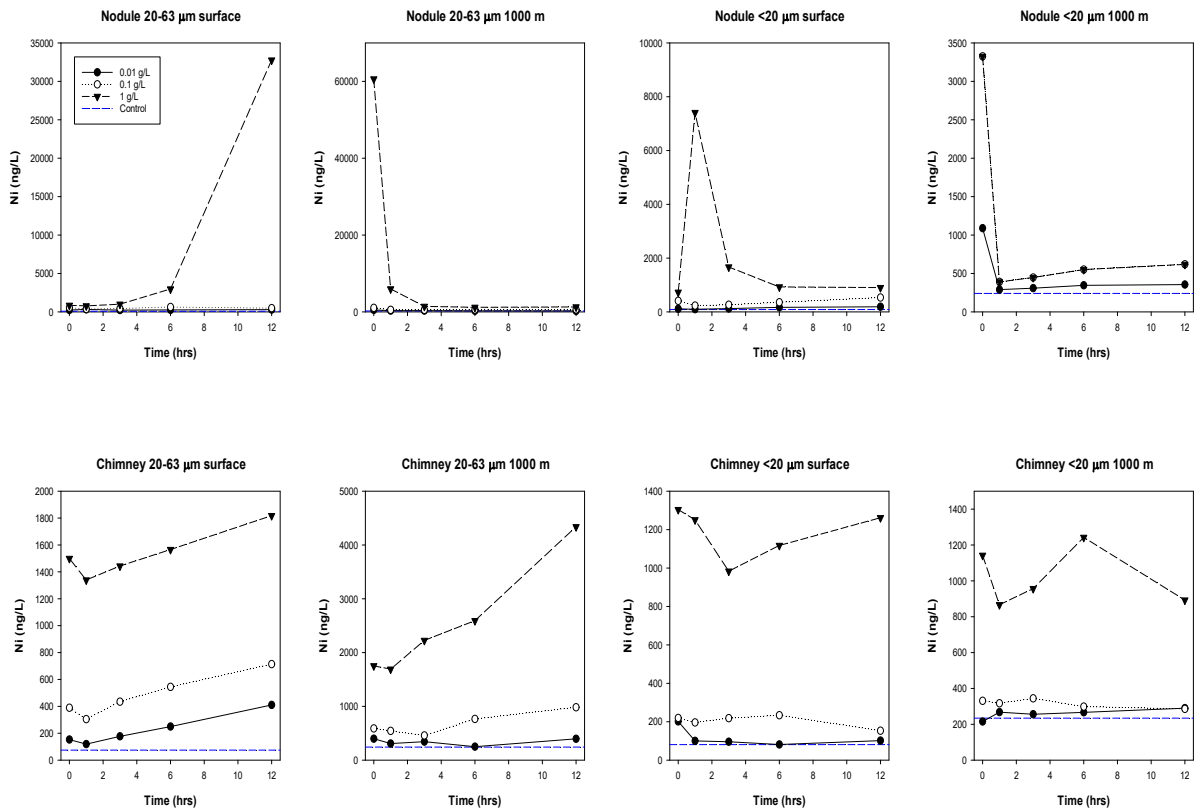


Figure 3.2.1.28. Ni concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴에서 용존 구리는 초기-1시간까지 급격하게 용출되었다가 이후 농도가 감소하여 비슷한 농도수준으로 존재하는 것을 알 수 있었다(Fig. 3.2.1.29). 열수광상은 시간이 지날수록 점차 농도가 증가하는 경향을 보였고, 1g/L가 0.01g/L에 비해 약 15배 높은 농도로 용출되는 특징을 보였다. 망간단괴의 경우 20-63 μ m는 표층해수로 용출 했을 때 용존 구리의 농도가 높은 반면, 20 μ m 이하의 시료는 1000m 해수로 용출 한 경우가 표층해수보다 약 3배 더 높은 농도를 나타냈다.

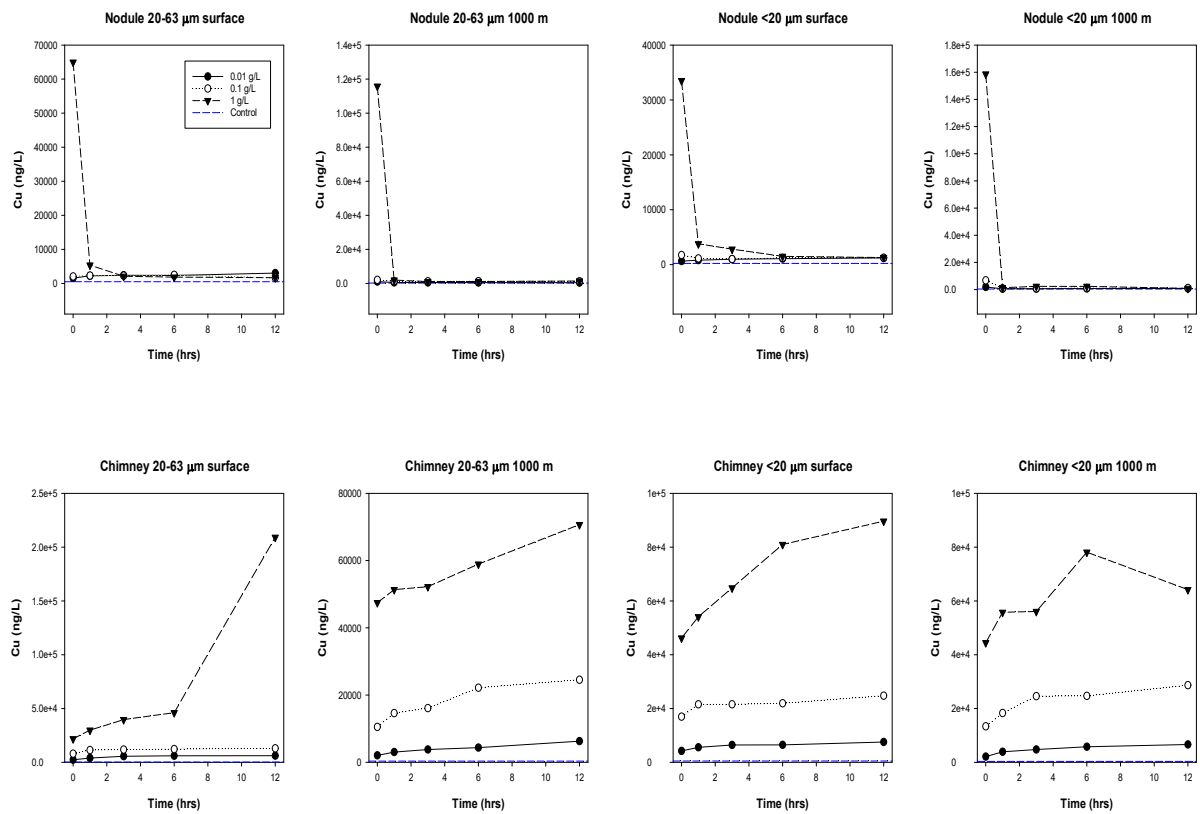


Figure 3.2.1.29. Cu concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴 용출실험에서 용존성 아연은 20-63 μm 와 20 μm 이하 사이즈 모두 용출실험 초반부에 높은 농도를 보였으며, 시간증가에 따라 농도가 감소하는 특징을 보였다. 그러나 열수광상의 경우, 시간 증가에 따라 해수 중 용존성 아연의 농도가 점차적으로 증가하는 경향을 2개의 사이즈와 표층수/1000m 조건 모두 보였다. 열수광상의 농도가 진한 1 g/L에서의 아연농도가 0.1 g/L, 0.01 g/L에 비해 큰 폭으로 높은 특징을 보였다(Fig. 3.2.1.30).

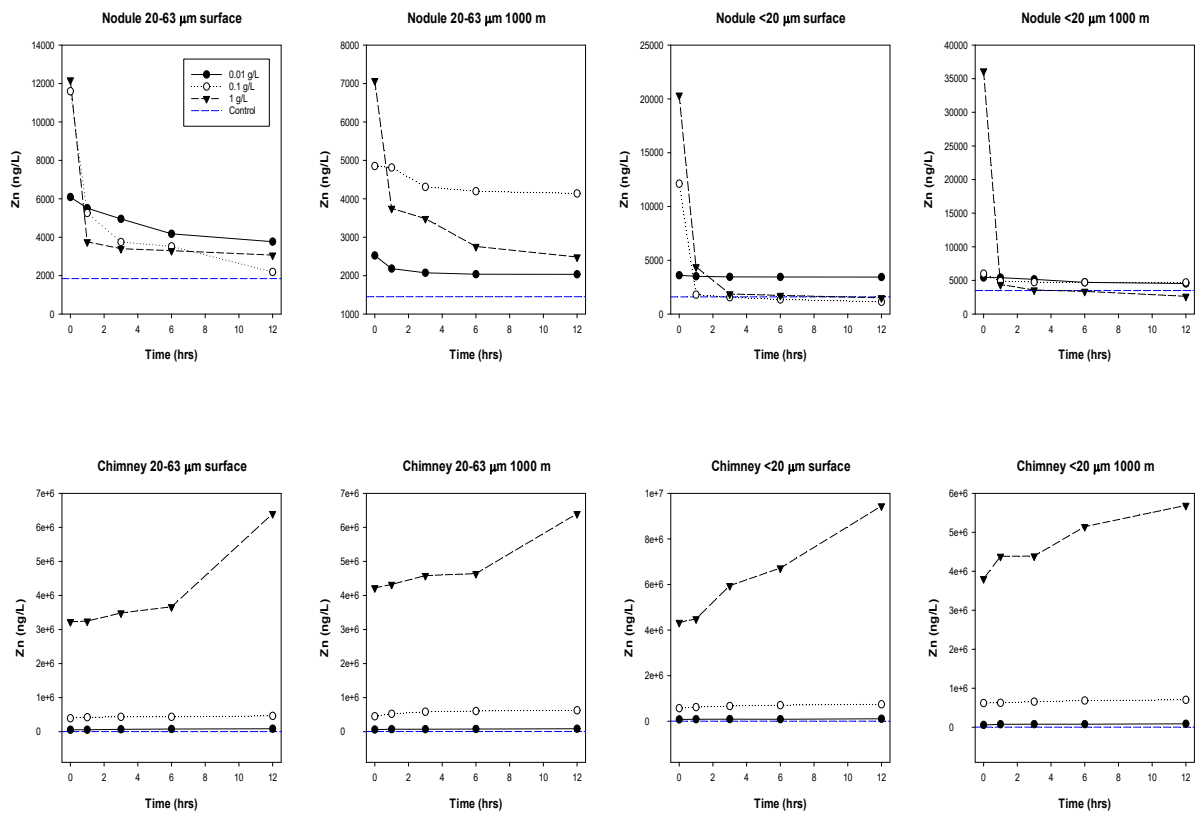


Figure 3.2.1.30. Zn concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

비소는 다른 미량원소와는 다르게 망간단괴와 열수광상 모두 용출실험에 사용된 해수의 배경농도 보다 낮은 값을 보이고 있어, 선광물질에 의해 해수 중에 용존 비소가 입자 물질에 흡착되어 제거된 것으로 판단된다. 또한 망간단괴와 열수광상 모두 용출실험시 넣은 입자물질이 많은 경우(1 g/L)에 급격한 농도의 감소가 있었으며, 시간 증가에 따라 감소하는 특이한 경향을 나타내고 있었다(Fig. 3.2.1.31).

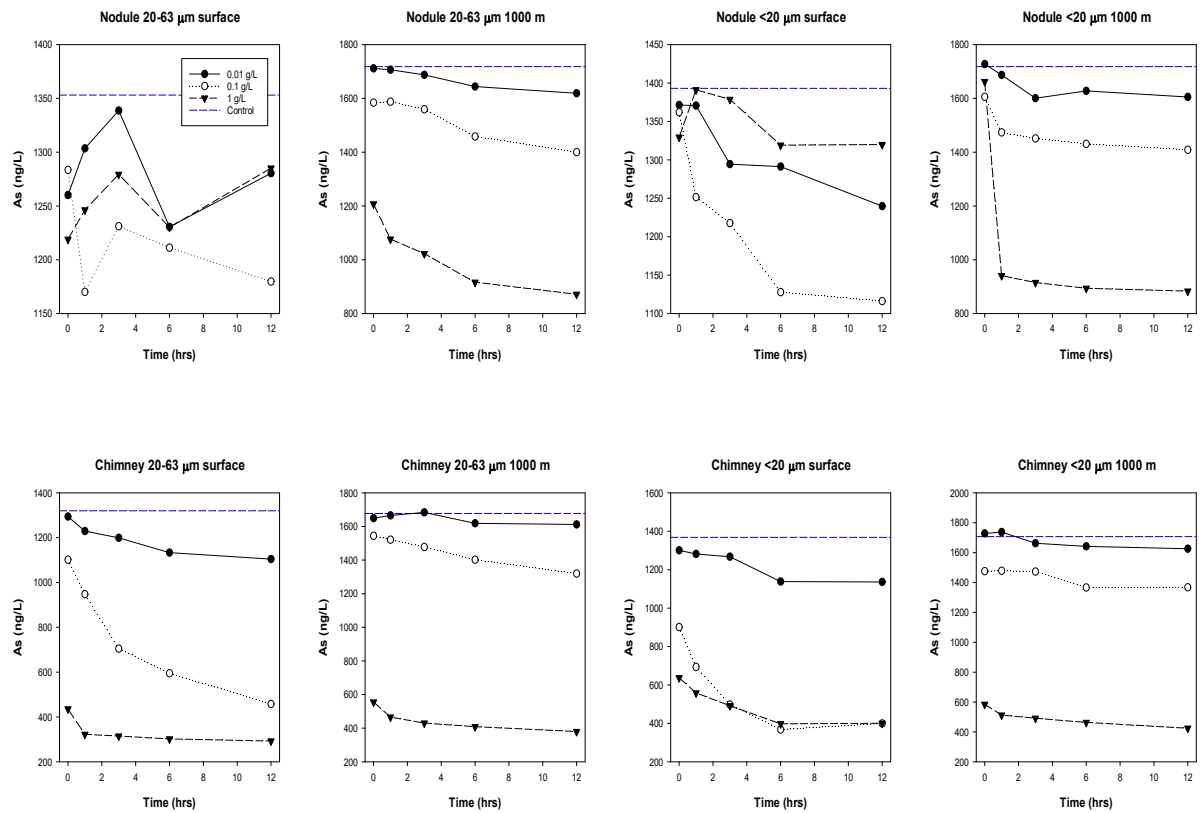


Figure 3.2.1.31. As concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

몰리브덴의 용출특성은 망간단괴와 열수광상 모두 해수로 용출이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 20-63 μm 와 20 μm 이하의 망간단괴에 대하여 표층과 저층 모두 농도의 증감은 보이지 않았다. 열수광상은 용출실험 증가 및 해수에 넣은 입자물질이 많아질수록 용존 몰리브덴의 농도가 증가하고 있었다(Fig. 3.2.1.32).

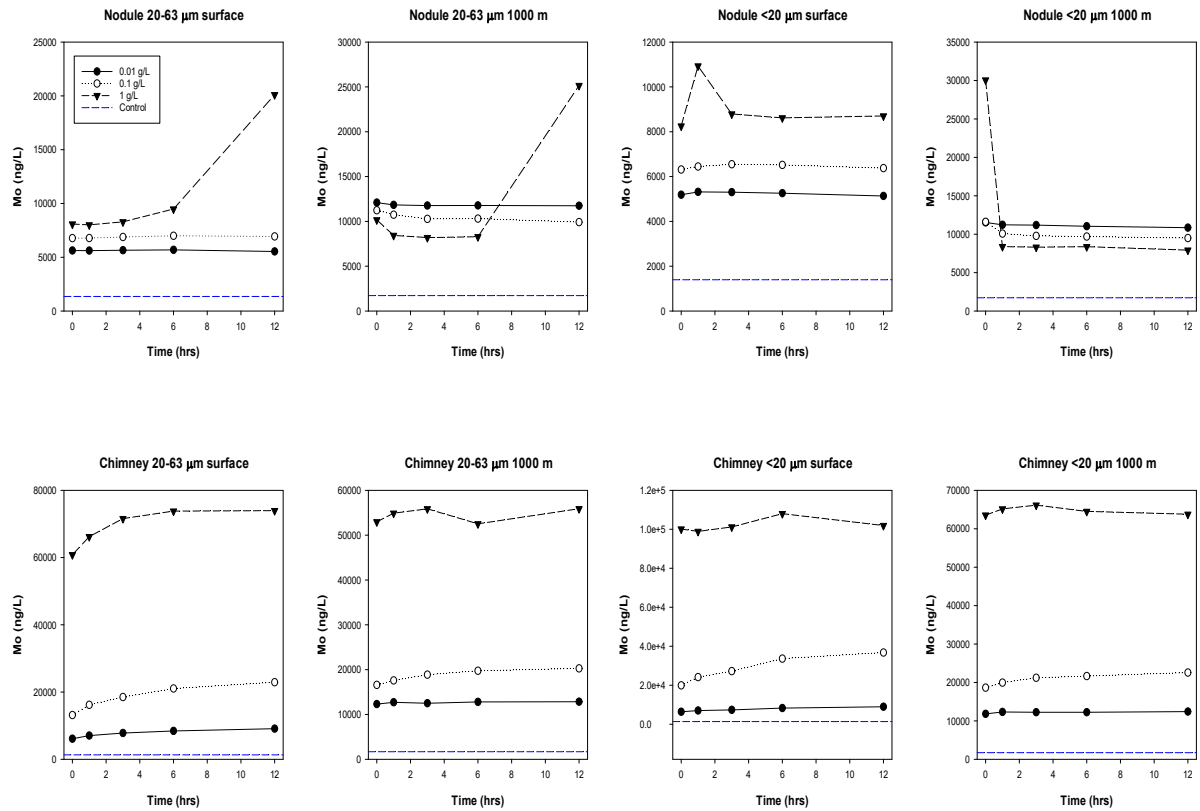


Figure 3.2.1.32. Mo concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

20-63 μm 사이의 망간단괴에서 카드뮴은 용출시간 증가에 따라 점차적으로 농도가 증가하고 있으며 입자물질이 많은 1 g/L가 상대적으로 높은 농도를 보였다(Fig. 3.2.1.33). 20 μm 이하의 망간단괴 역시 용출실험 시간 증가에 따라 점차적으 농도가 증가하는 경향을 보였으나, 1 g/L에서만 용출초반에 비해 약간 농도가 감소하는 경향을 보였다. 열수광상은 다른 원소와 마찬가지로 용출실험 시간 증가에 따라 점차적으로 용존 카드뮴의 농도가 증가하였으며 입자의 물질이 많은 경우의 증가폭이 더 큰 특징을 보였다.

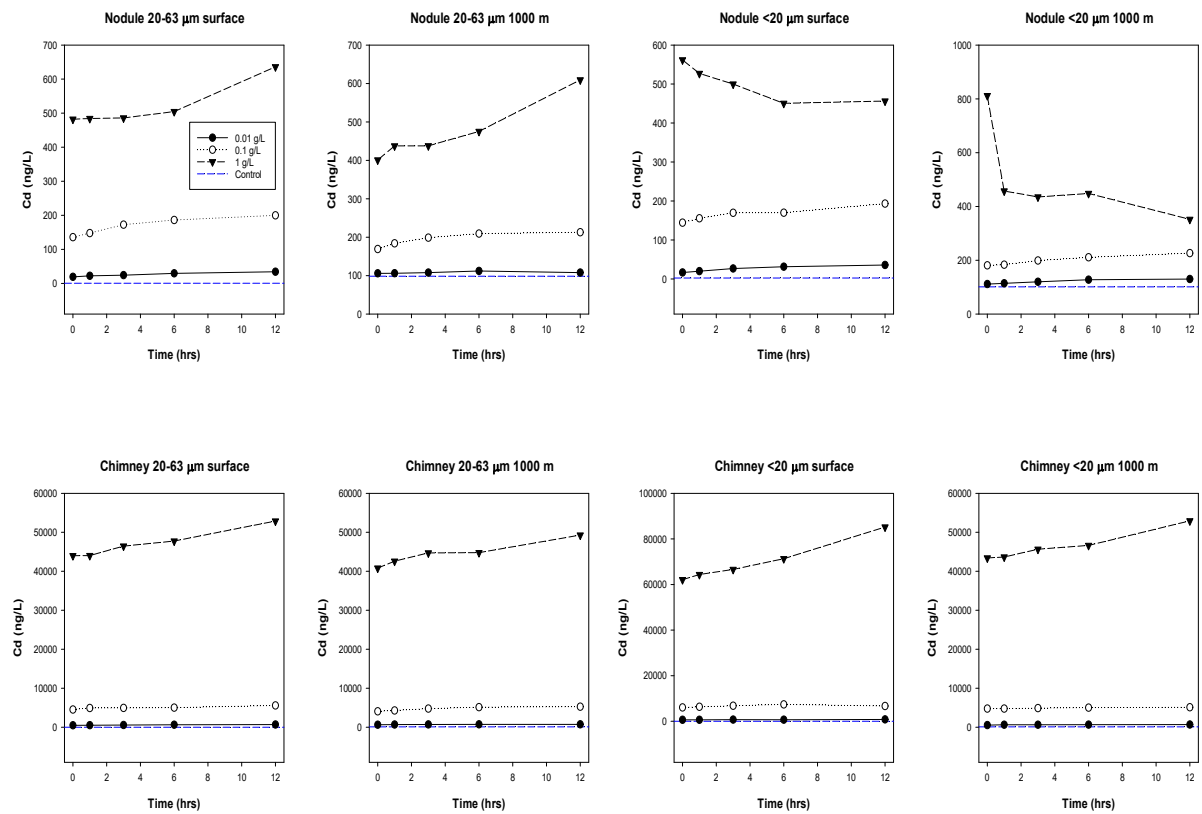


Figure 3.2.1.33. Cd concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

표층수를 이용한 망간단괴 용출실험에서는 20-63 μm 와 20 μm 이하 모두 망간단괴의 양이 많은 1 g/L에서 용출되는 양이 많았으며, 시간에 따라 점차적으로 농도가 증가하고 있었다. 망간단괴에서 용존 바륨은 초기에 (Fig. 3.2.1.34). 그러나 1000m 해수를 이용하여 냉장고에서 용출실험을 수행한 경우, 초기를 제외하고는 모두 배경농도보다 낮은 농도를 보여 해수 중의 용존 바륨이 망간단괴에 흡착되었음을 알 수 있었다. 열수광상은 2가지 사이즈와 표층수/1000m 해수 모두 용출실험이 진행됨에 따라 점차적으로 농도가 증가하고 있었으며, 1 g/L > 0.1 g/L > 0.01 g/L의 순으로 농도가 높은 특징을 보이고 있었다.

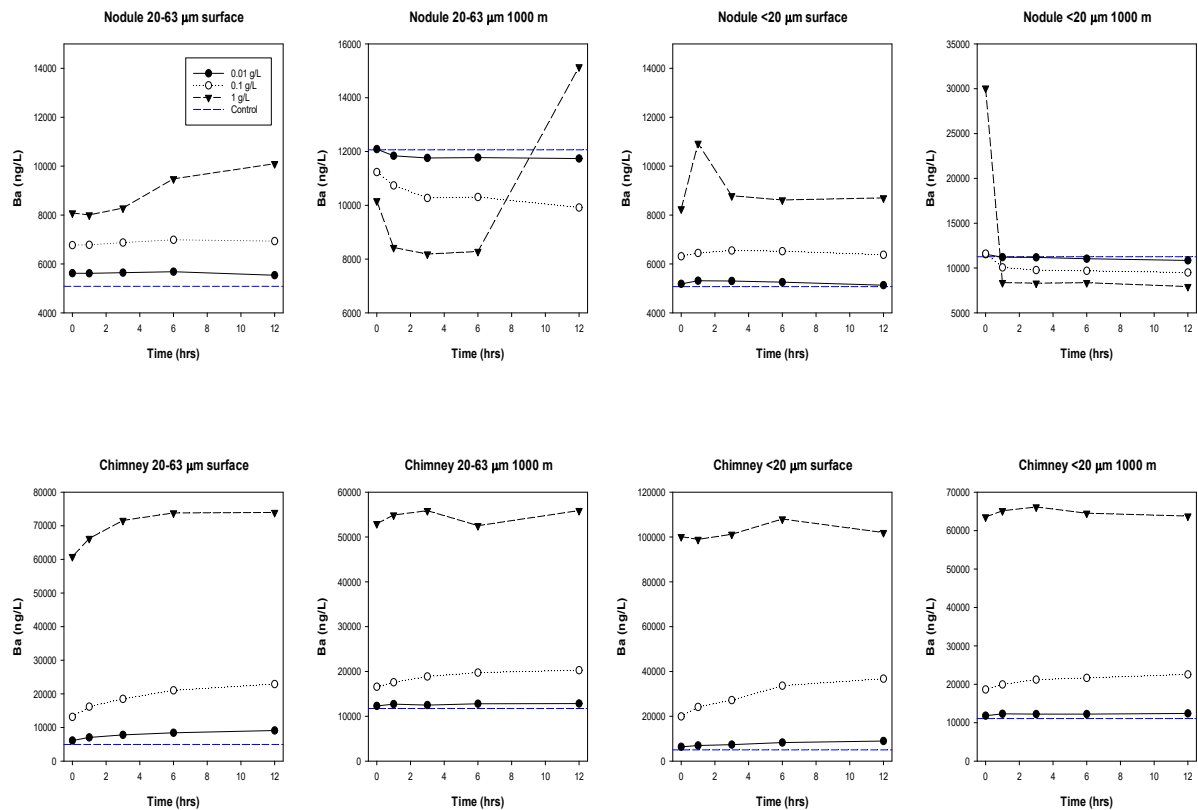


Figure 3.2.1.34. Ba concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

망간단괴 용출실험에서 납의 농도는 1g/L의 초기에만 배경농도를 초과하였으며 시간 증가에 따라 배경농도 이하로 농도가 감소하는 경향을 보였다. 0.1g/L와 0.01g/L 용출실험의 경우, 초기를 제외하고는 모두 배경농도 이하의 값을 보였으며 용출시간 증가에 따라 농도가 감소하고 있었다(Fig. 3.2.1.35). 열수광상 용출실험에서 납의 농도는 용출실험 초반에 급격히 농도가 증가한 뒤 점차적으로 감소하는 시간변화 특징을 보였으며, 1 g/L의 실험세트에서의 용존 납의 농도가 0.1 g/L, 0.01 g/L보다 높은 농도를 보여 열수광상을 통한 해수로의 용출이 진행되고 있음을 시사하고 있다.

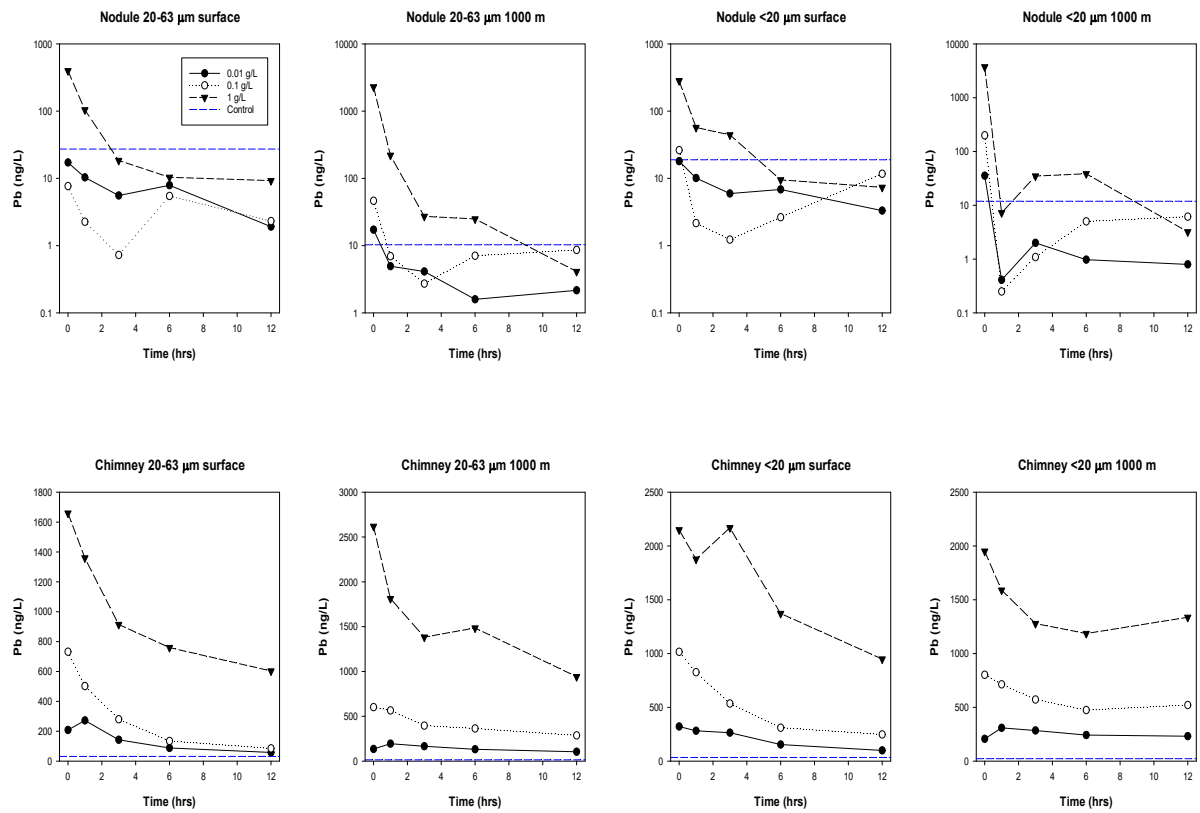


Figure 3.2.1.35. Pb concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

2. 생물/생태 위해성 평가

가. 선광잔류물에 따른 식물플랑크톤 군집 반응

(1) 실험 방법

2018년 5월 1일부터 6월 5일까지 수행된 인도양 열수광상해역 조사 기간에 현장의 해수에 선광잔류물질을 첨가한 후 선광잔류물의 농도와 시간에 따른 식물플랑크톤 군집의 반응을 조사하였다. 망간단괴와 열수광상 파쇄물을 각각 20~63 μm 사이와 20 μm 이하의 크기로 나눈 후 200 μm 망목으로 걸러 동물플랑크톤을 제거한 현장의 해수에 첨가하였으며, 1~12시간 동안 개체수, 활성 및 군집조성의 변동을 추적하였다. 선광 잔류물의 농도는 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2와 1 g/L의 6개 농도로 첨가하였다. 식물플랑크톤 군집에 미치는 영향을 평가하기 위해 모든 subsampling 시간에 개체수, 엽록소 형광 특성 변동을 조사하였으며, 마지막 subsampling 후에는 DNA 분석을 위한 시료를 처리하였다. 원핵생물의 개체수도 매 조사 시간에 측정하고자 하였으며, 마지막 시간에 원핵생물 군집조성도 분석하였다. 각 조사 정점에서 수행된 선광잔류물 첨가실험은 Table 3.2.2.1에 정리하였다.

Table 3.2.2.1. Information on addition experiments of mine tailing residuals

Materials	Size	Sampling depth	Station								
			at	a2t	et	bt	ht	ct	ft	dt	gt
Mn-nodule	20-63 μm	surface			o						
		1000 m					o				
	<20 μm	surface	o	o							
		1000 m				o					
Massive sulfide	20-63 μm	surface							o		
		1000 m									o
	<20 μm	surface						o			
		1000 m								o	

표층 시료는 배양시간 동안 현장의 조건이 잘 반영되도록 조사선의 갑판에서 표층 해수를 순환시켜 수온 및 현장 광 조건이 잘 유지되도록 수조에 넣어 배양하였으며, 수중 펌프를 이용하여 물의 흘러 잔류물들이 잘 혼합되게 하였다(Fig. 3.2.2.1). 1,000 m 수심의 시료를 이용한 첨가 실험은 현장의 저온 환경을 유지하기 위하여 이사부호의 냉장실에서 배양하였으며, 원핵생물의 개체수와 군집조성에 미치는 영향을 분석하였다(Fig. 3.2.2.1).



Figure 3.2.2.1. Pictures showing incubation system during the addition experiments of surface (left) and 1000 m (right) seawater samples

식물플랑크톤의 광화학적 생리에 미치는 영향은 FIRE (fluorescence Induction and Relaxation)로 측정하였으며, 개체수는 flowcytometer를 이용하여 측정하였다. 군집조성은 plastid의 16S rRNA 유전자 염기서열 분석으로 파악하였다(Choi et al. 2016). 원핵생물의 개체수는 SYBR Green I으로 염색한 후 flowcytometer를 이용하여 측정하였으며, 군집조성은 16S rRNA 유전자 분석을 통해 파악하였다(Choi et al. 2018). 군집조성 분석은 현재 진행 중으로 추후 보고서에 제시할 계획이다.

(2) 결과 및 토의

(가) 망간단괴 파쇄물 첨가실험

망간단괴 과쇄물을 첨가했을 때, 첨가한 모든 농도에서 식물플랑크톤의 엽록소량을 나타내는 Fm 값은 감소하였다. 하지만 감소의 폭과 속도는 첨가한 과쇄물의 양과 노출시간에 비례하는 것으로 나타났다(Figs. 3.2.2.2 & 3.2.2.3). 한편, 과쇄물의 크기에 따른 반응을 비교할 때, 20–60 μm 크기의 과쇄물에서 20 μm 이하의 크기에서 보다 영향의 정도가 빠르고 크게 나타나, 배출되는 선풍 잔류물의 입자 크기도 식물플랑크톤 군집의 영향을 평가할 때 중요한 변수임을 시사하였다.

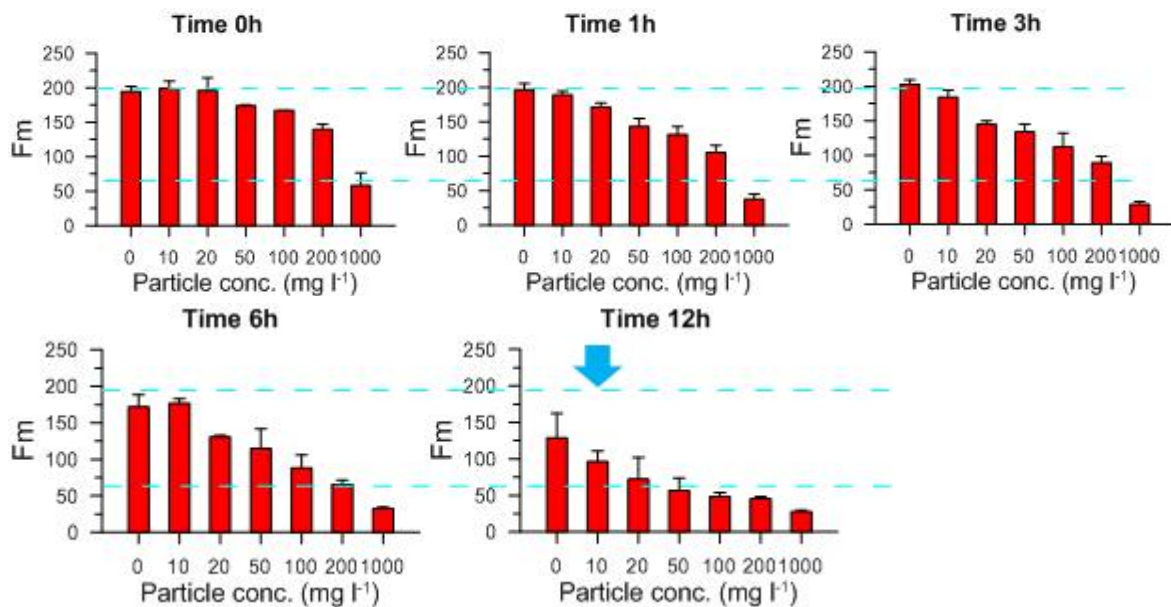


Figure 3.2.2.2. Changes of Fm after addition of various amount of Manganese nodule powder with a size of < 20 μm

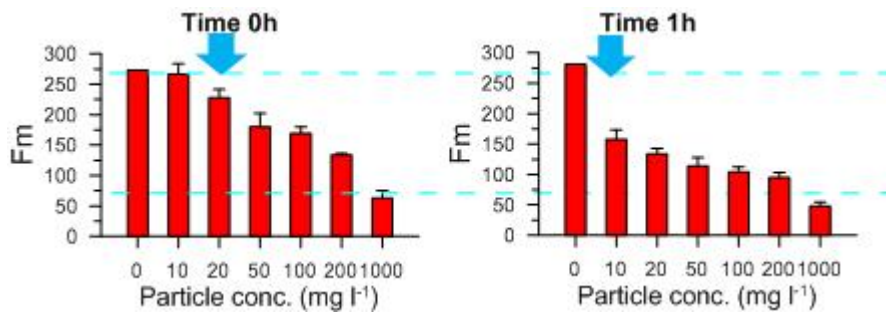


Figure 3.2.2.3. Changes of Fm after addition of various amount of Manganese nodule powder with a size between 20 and 60 μm

한편, 이러한 감소가 형광측정시 부유물에 의한 간섭에 의한 실험 오류인지를 확인하기 위해 3 μm 여과지를 이용하여 부유물질의 양을 감소시킨 후에 F0 값의 변화를 측정하였다. 이 경우에도 각 농도에서 측정된 F0값의 절대값은 약간 감소하였으나, 농도에 따른 값의 변화는 부유물이 있을 때와 거의 유사한 양상을 보여 부유물에 의한 간섭은 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다(Fig. 3.2.2.4).

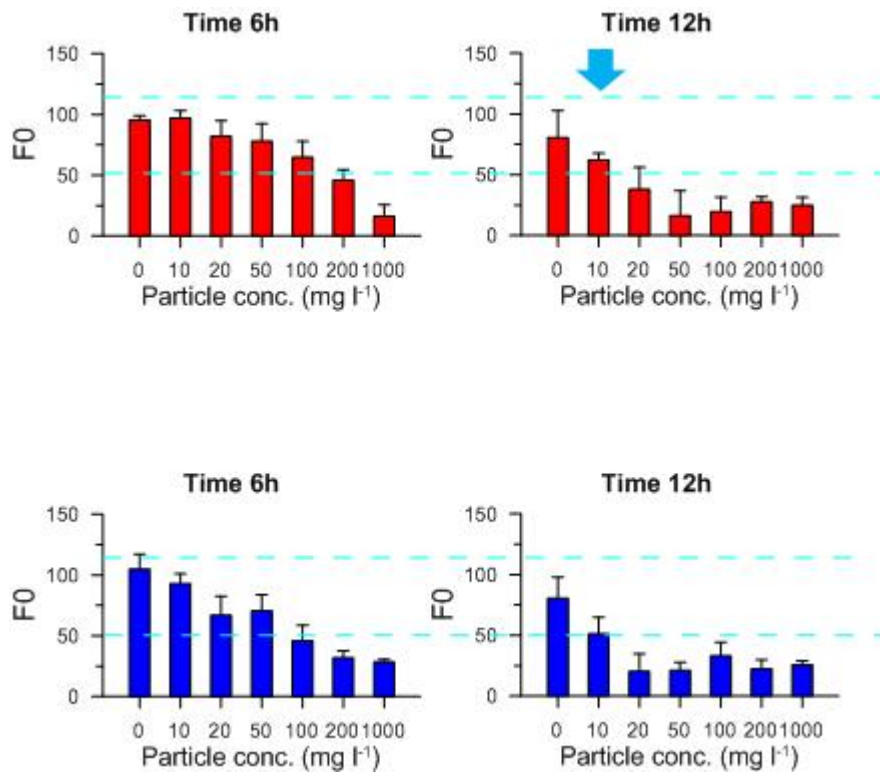


Figure 3.2.2.4. Comparison of F0 values before (upper panels) and after (lower panels) filtration through 3 μm membrane filter in the < 20 μm manganese nodule powder addition experiment

(나) 열수광상 파쇄물의 영향

망간단괴 파쇄물을 첨가에서와 유사하게 파쇄물의 첨가 후에 식물플랑크톤의 형광은 크게 감소하였으며, 농도와 노출 시간에 비례하여 영향이 크게 나타났다(Figs. 3.2.2.5 & 3.2.2.6). 파쇄물 크기에 따른 반응은 망간단괴에서와는 반대로 20 μm 이하의 크기에서 첨가 후 한 시간 이후에 10 mg l^{-1} 의 농도에서도 크게 감소하여 크게 영향을 받은 반면, 20-60 μm 크기에서는 영향의 정도와 속도도 느리게 나타났다.

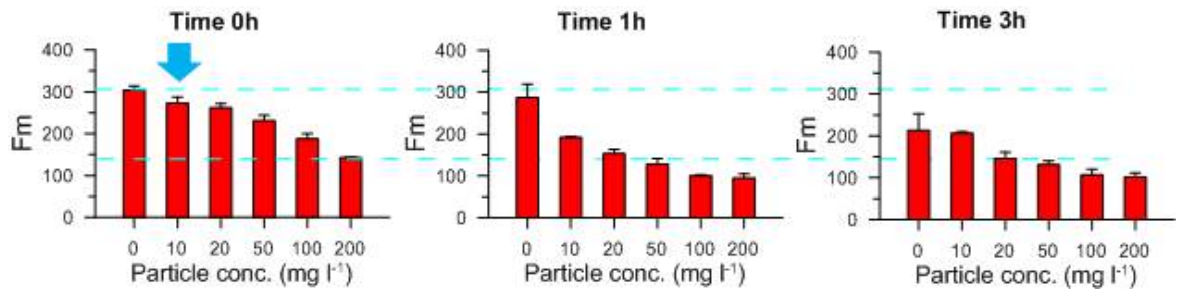


Figure 3.2.2.5 Changes of Fm after addition of various amount of sulfide deposit powder with a size of $< 20 \mu\text{m}$

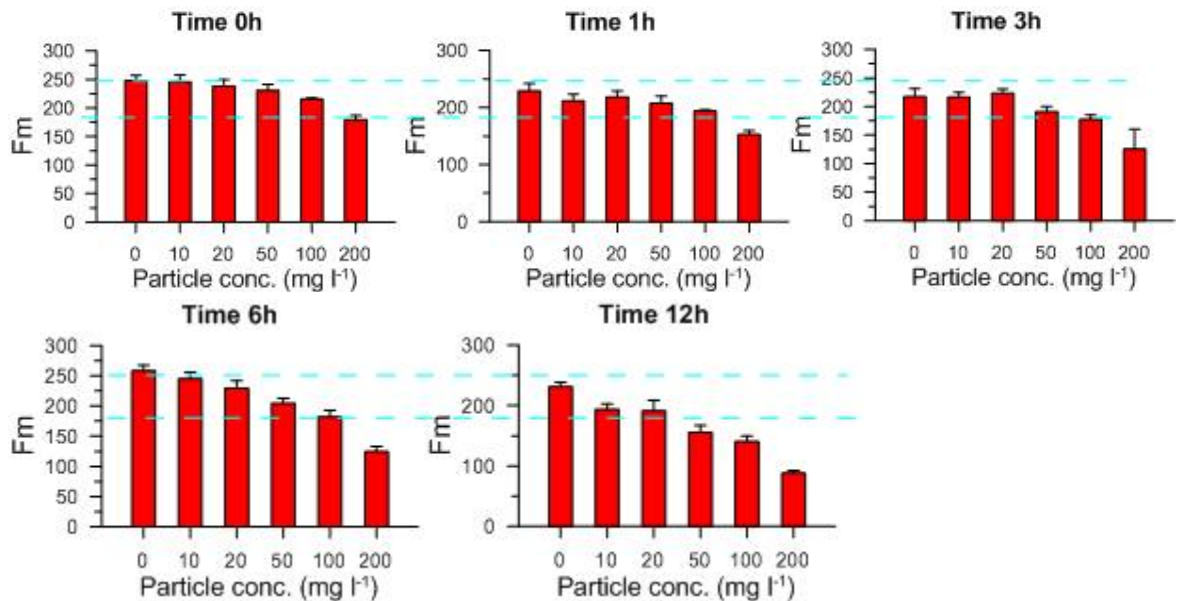


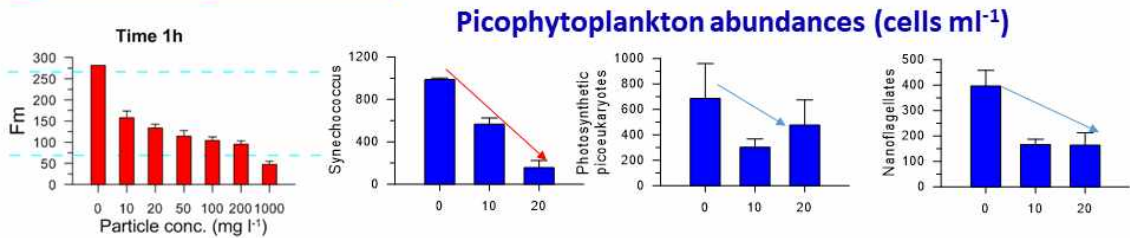
Figure 3.2.2.6. Changes of Fm after addition of various amount of sulfide deposit powder with a size between 20 and $60 \mu\text{m}$

이상으로 종합하면, 망간단괴와 열수광상 모두 실험 농도에서 식물플랑크톤의 생물량 및 활성의 감소를 야기하였다. 그 영향은 파쇄물의 종류 및 크기에 따라 차이가 나타났으나(Fig. 3.2.2.7), 그 영향은 모두 노출 시간에 비례하게 나타났다. 각각의 배양에서 식물플랑크톤 및 세균의 군집 조성 자료가 분석되면, 생물 종류에 따른 반응양상의 차이를 파악할 수 있을 것이다.

(다) 광석파쇄물이 초미소식물플랑크톤의 개체수에 미치는 영향

망간단괴와 열수광상 파쇄물을 넣고 3시간 이후에 초미소식물플랑크톤의 개체수 변화를 측정하였다(Fig. 3.2.2.7). 50 mg ℓ^{-1} 이상의 농도를 첨가한 경우, 입자의 영향으로 flowcytometer를 이용한 계수가 불가하여 그 이하의 농도에서만 측정이 가능하였다. 망간단괴 파쇄물을 넣었을 때 단시간에 *Synechococcus*, 광합성초미소진핵생물 및 광합성미소편모류 모두 실험구에서 큰 개체수 감소가 나타나, 물리적 파괴 및 흡착 등에 의해 개체수가 감소될 가능성을 시사하였다. 대조적으로 열수광상을 넣었을 때는 50 mg ℓ^{-1} 이하의 농도에서 큰 개체수 감소는 나타나지 않았는데, 엽록소 형광값의 변화와 유사한 패턴을 보여, 열수광상의 경우 개체수와 생리적 영향이 상대적으로 느리게 일어남을 보여주었다.

Manganese Nodule; 20 ~ 60 μm size



Sulfide deposit; 20 ~ 60 μm size

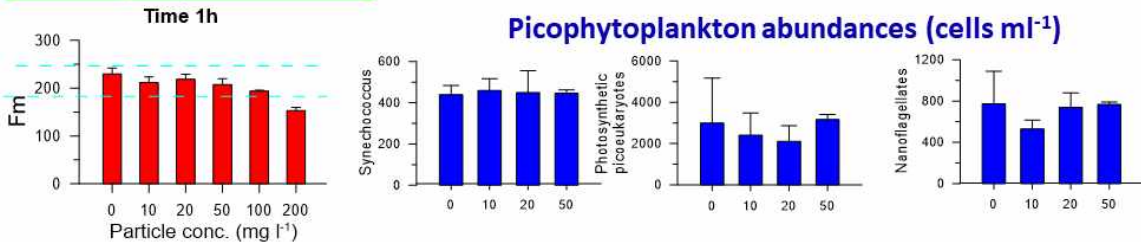


Figure 3.2.2.7. Effects of crushed ore powder on picophytoplankton abundances

나. 선광잔류물에 따른 동물플랑크톤 군집 반응

동물플랑크톤은 해양생태계의 먹이망에서 식물플랑크톤의 소비자이며, 어류의 주요 먹이로서 하위영양단계의 에너지를 상위영양단계로 전달을 하는 중요한 역할을 한다. 본 연구는 향후 계획하고 있는 심해 망간단괴 및 열수광상 채광을 위한 예비 조사로 각 연구해역에서 선광잔류물에 대한 동물플랑크톤 군집의 영향(사망률)을 파악하고자 실시되었

다.

본 연구는 동태평양(정점 MNNT1803)과 인도양(정점 PNIR1801)에서 수행되었으며, 동물플랑크톤 채집은 원추형 네트(망구 0.6 m, 망목 200 μm)를 이용하여 수심 200 m에서 표층까지 수직 예인하여 채집하였다. 채집된 시료는 1000 ml 채수병(PC bottle)에 살아있는 동물플랑크톤을 고농도로 농축 한 후 현장 실험을 실시하였으며, 환경 변화에 따른 동물플랑크톤의 스트레스를 최소화하기 위하여 배양 온도를 현장 해수 온도와 유사한 상태로 유지하였다. 동태평양에서 채집한 동물플랑크톤 시료는 선광잔류물을 넣지 않은 대조군과 선광잔류물(망간단괴)을 크기(20 μm , 20-63 μm 및 63-2000 μm)에 따라 최종 농도가 1 g/l 되도록 넣어준 실험군을 24시간 동안 암실에서 배양을 하였다. 인도양에서 채집한 동물플랑크톤 시료는 선광잔류물(망간단괴)의 크기에 따른 영향뿐만 아니라 농도(100 mg/l, 500 mg/l 및 1 g/l)에 따른 동물플랑크톤 군집의 영향을 알아보았다. 동물플랑크톤 생사 판별법으로 사용되는 Neutral red 염색법을 사용하여, 각 시간(1, 2, 3, 6, 12, 24시간)마다 배양된 동물플랑크톤 시료에 Neutral red(10 g/l)를 넣어주었으며, 약 15분간 암실에서 동물플랑크톤 시료와 염색약을 반응시켰다(Horobin and Kiernan, 2002). 염색 유무를 판별하기 위해 4% 중성포르말린 용액을 이용하여 동·식물플랑크톤을 고정 한 후 실체현미경을 통해 염색 유무를 확인하였다. 선광잔류물에 노출된 동물플랑크톤의 부속지와 유영지 등에 선광잔류물이 달라붙어 이들의 유영 및 섭식 활동에 방해를 주는 것으로 나타났다(Fig. 3.2.2.8). 또한, 선광잔류물의 크기가 작을수록 동물플랑크톤의 부속지에 더 많이 부착되는 것으로 나타났다. 이는 기존에 알려진 미세플라스틱에 대한 동물플랑크톤의 영향과 유사한 특징을 보였으며(Cole et al., 2013), 특히 초식성 동물플랑크톤과 같이 여과 섭식을 하는 종은 하악(maxilla)에 많은 강모(setae)와 미세한 자모(setule)를 가지고 있어 육식성 동물플랑크톤에 비해 선광잔류물이 부속지에 더 많이 부착될 것으로 사료된다. 동태평양에 서식하는 동물플랑크톤의 초기 자연 사망률은 약 95%로 나타났다으며, 20 μm 이상 크기의 선광잔류물에 노출된 동물플랑크톤은 대조군과 유사한 사망률을 나타내었다(Fig. 3.2.2.9). 그러나, 20 μm 이하 크기의 선광잔류물에 노출된 동물플랑크톤은 대조군에 비해 약 20% 정도 사망률이 더 높은 것으로 나타났다. 동태평양에서 우점하는 동물플랑크톤인 요각류(copepod), 모악류(chaetognath)와 단각류(amphipod)는 분류군 별로 시간에 따른 사망률의 차이가 있으나, 선광잔류물에 노출된 후 3시간 이후부터 사망률이 급격하게 증가하는 양상을 보였다(Fig. 3.2.2.9). 인도양에 서식하는 동물플랑크

톤은 동태평양에 서식하는 동물플랑크톤에 비해 초기 자연 사망률이 약 60%로 현저하게 낮은 것으로 나타났다(Fig. 3.2.2.10). 선풍잔류물에 노출된 동물플랑크톤 역시 동태평양과 유사하게 시간에 따라 사망률이 증가하는 특징을 보였으며, 선풍잔류물의 크기 및 농도에 따라 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다(Fig. 3.2.2.10). 이러한 결과는 선풍잔류물이 100 mg/ℓ 이상 농도에서는 동물플랑크톤 군집의 사망률에 영향을 주는 것으로 사료되며, 추후 선풍잔류물의 100 mg/ℓ 이하 농도의 실험을 통해 동물플랑크톤의 사망률에 영향을 주는 임계 농도의 파악이 필요할 것으로 보인다.

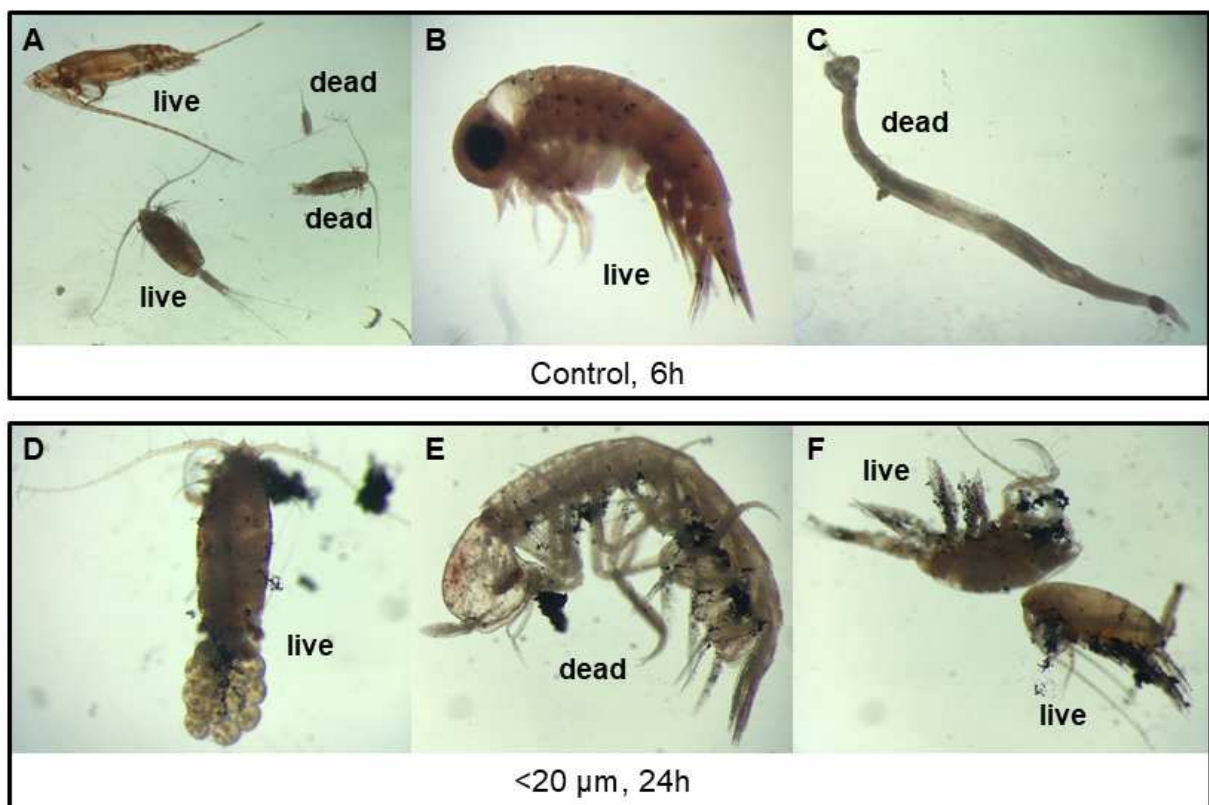


Figure 3.2.2.8. Various zooplankton species from Pacific Ocean stained with Neutral red. (A) copepods; (B) hyperiid sp.; (C) chaetognath; (D) euchaetid sp.; (E) amphipod; (F) copepods.

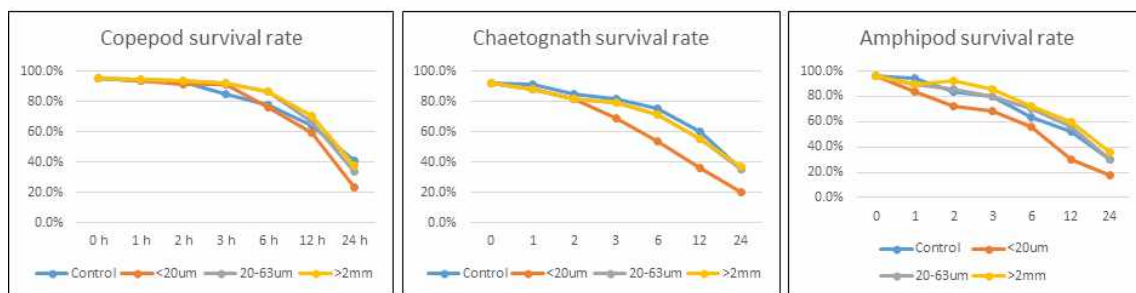
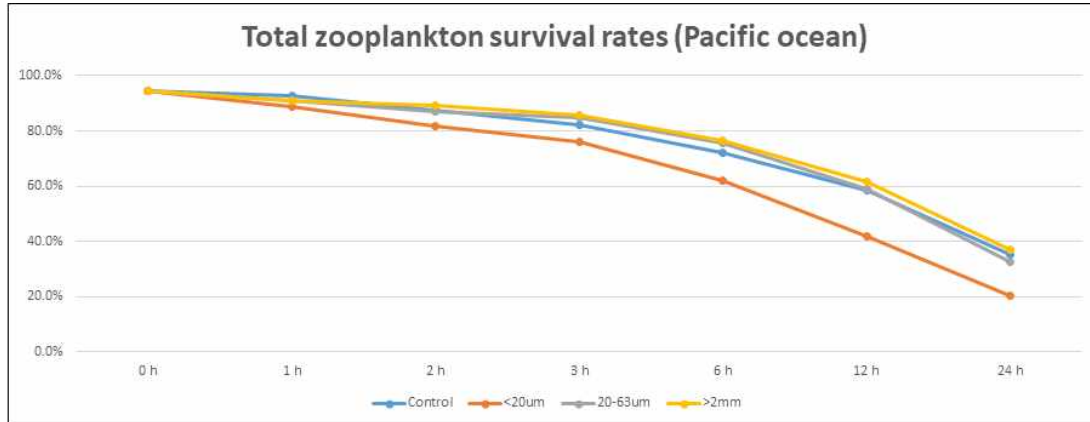


Figure 3.2.2.9. Survival rate of zooplankton (Pacific ocean) exposed to manganese nodules

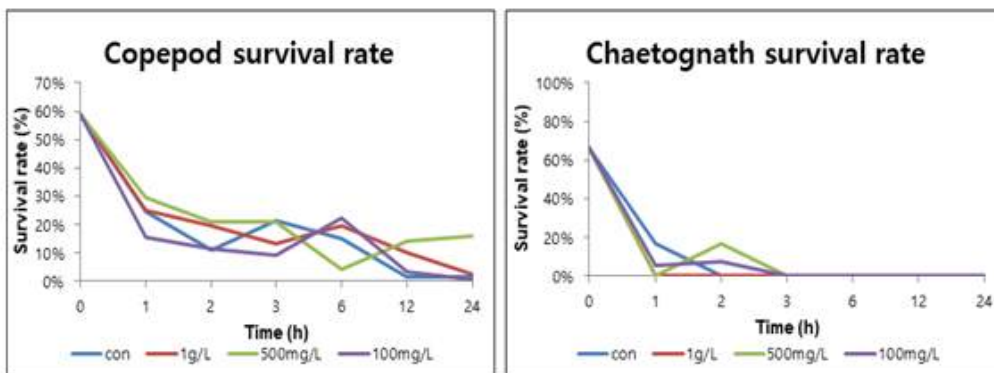
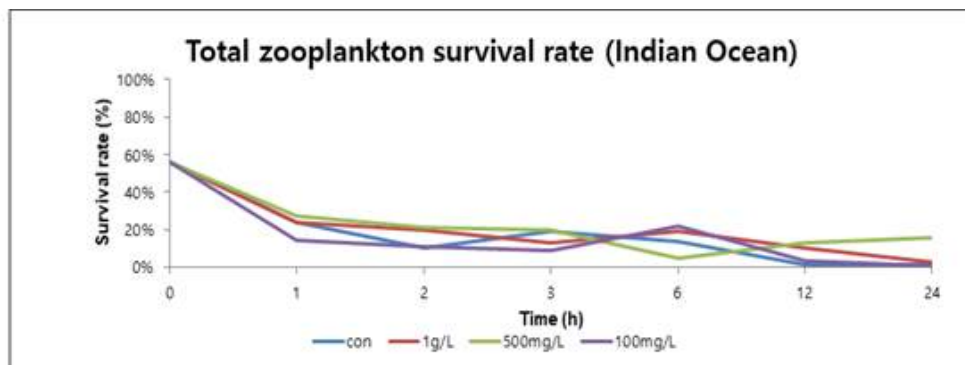


Figure 3.2.2.10. Survival rate of zooplankton (Indian ocean) exposed to manganese nodules

다. 실험생물 특성

(1) 현장 실험생물의 선정 및 동정

(가) 동물플랑크톤

분리되어 배양된 종종 독성실험을 위한 실험생물로 선정된 종은 동물플랑크톤의 경우, 비교적 우점종이고 배양이 오래 유지되는 cyclopoid류인 *Oncaea venusta*였다. 이 종은 북동태평양에서 가장 빈번하게 출현하는 종중의 하나로 알려져 있으며 실제로 항차 중 모든 정점에서 출현한 바 있다. 또한 크기가 다른 calanoid류에 비해 작고(체장 -1300 μ m; 체폭 -440 μ m) 두흉부에 독특한 빨간색 점이 있어 다른 동물플랑크톤과 구별이 쉽기 때문에 실험생물로 사용하기 위한 선별작업이 용이하였다. 이 종의 DNA 동정을 위해, 깨끗한 여과해수에 세척한 후 95%에탄올에 담아 실험실로 옮긴 후 DNeasy® Blood & Tissue Kit (Qiagen, Hilden, Germany)를 사용하여 gDNA를 추출하였다. DNA 동정을 위해 SSU rDNA를 universal primer (EukA, 5' -AAC CTG GTT GAT CCT GCC AGT-3' 및 EukB, 5' -GAT CCT TCT GCA GGT TCA CCT AC-3'; Medlin et al. 1988)를 사용하여 Park & Lee (2014)의 방법으로 PCR 증폭하였다. 증폭된 PCR 산물은 1% agarose gel에서 전기영동 후 cloning 및 sequencing하였다. 밝혀진 염기서열은 GenBank Database (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST/>)을 통하여 동정하였다.

(나) 식물플랑크톤

독성실험을 위해 선정된 식물플랑크톤은 *Fragilariopsis doliolus*로 이 종은 다른 종에 비해 배양속도와 배양밀도가 비교적 높아서 배양/유지가 용이하다는 점에서 선정되었다. *Fragilariopsis doliolus*는 규조류이며 휘어진 리본형태로 군체를 형성하여 tintinnid류 같은 동물플랑크톤에 붙어사는 동물착생형으로 전세계에서 가장 풍부한 종중의 하나로 알려져 있다. 이 종의 형태 및 분자적 동정을 위해, 먼저 산세척을 통해 세포의 유기물을 제거한 다음 pleurax (Wako, Japan)로 고정한 후 광학현미경(Nikon, Toyko, Japan)으로 관찰하였다. 더하여, 배양된 F. doliolus는 지수성장기에 몇 번의 연속된 원심분리로 수확하였다. gDNA는 DNeasy® Plant Mini Kit (Qiagen, Hilden, Germany)를 사용하여 추출

하였다. DNA 동정은 동물플랑크톤과 동일한 방법으로 분석하였다. *Fragilariopsis doliolus*의 형태학적 관찰 결과, 세포는 둘레면 보기에서 직사각형이고 뚜껑 표면에 의해 휘어진 리본으로 연결된다(Fig. 3.2.2.11A). 엽록체는 2개의 관형이고, 가운데 가로축면의 양쪽에 하나씩 위치한다(Fig. 3.2.2.11B). 뚜껑은 반뼈침형이고 무디게 둥근 말단을 가진다(Fig. 3.2.2.11B). 복부는 곧고 등부는 다소 볼록하며, 말단을 향해 점차 좁아진다. 가로축 점무늬열은 구멍의 2개 교대열로 되어있다(Fig. 3.2.2.11B). 용골 배선은 뚜껑면과 각투 사이에 둘레띠를 따라 위치한다(Fig. 3.2.2.11B).

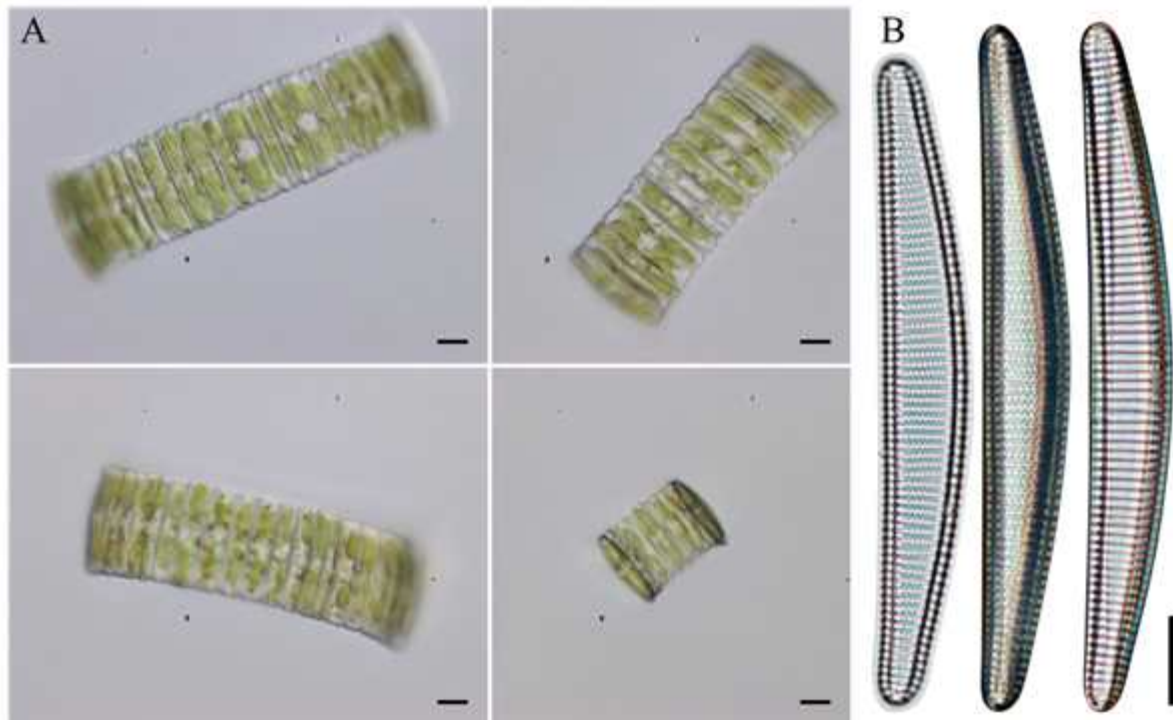


Figure 3.2.2.11. Morphology of *Fragilariopsis doliolus* in the light microscope. Live materials (A), Acid cleaned materials (B). Scale bar = 10 μ m.

① *Fragilariopsis doliolus*의 최적배양조건 조사

*F. doliolus*의 배양을 위한 최적 염분과 수온을 규명하기 위해, 5 수온구(16, 20, 24, 28 and 32 $^{\circ}$ C)와 6 염분구(22, 26, 30, 34, 38 and 42 psu)를 조합하여 이들의 성장을 측정하였다. 배양수는 인공해수와 증류수를 사용하여 염분을 조절하였으며 f/2 배지를 사용하여 제조하였다. 48 wells culture plate (Cellstar, Greiner bio-one, Austria)에 *F. doliolus*를

최초 530 cells/mL의 밀도로 접종하여 언급한 온도가 유지되는 multi-thermal incubator (VS-1203P9, Vision, Korea)에서 3반복 배양하였다. 세포농도는 14일 동안 하루에 한번 microplate reader (Spark10M, TECAN, Switzerland)를 사용하여 측정하였다. 실험결과 생존가능 수온범위는 20-28°C였으며 최적 수온은 24°C였다. 성장이 가능한 염분범위는 26-38 psu였고 최적 염분은 34 psu인 것으로 판단된다(Fig. 3.2.2.12). 본 결과는 *F. doliolus*가 온대와 열대에 서식하는 외양종임을 간접적으로 보여주며, 차후 이 종을 활용한 독성실험에서는 밝혀진 최적 수온과 염분에서 수행되어야 할 것으로 판단된다.

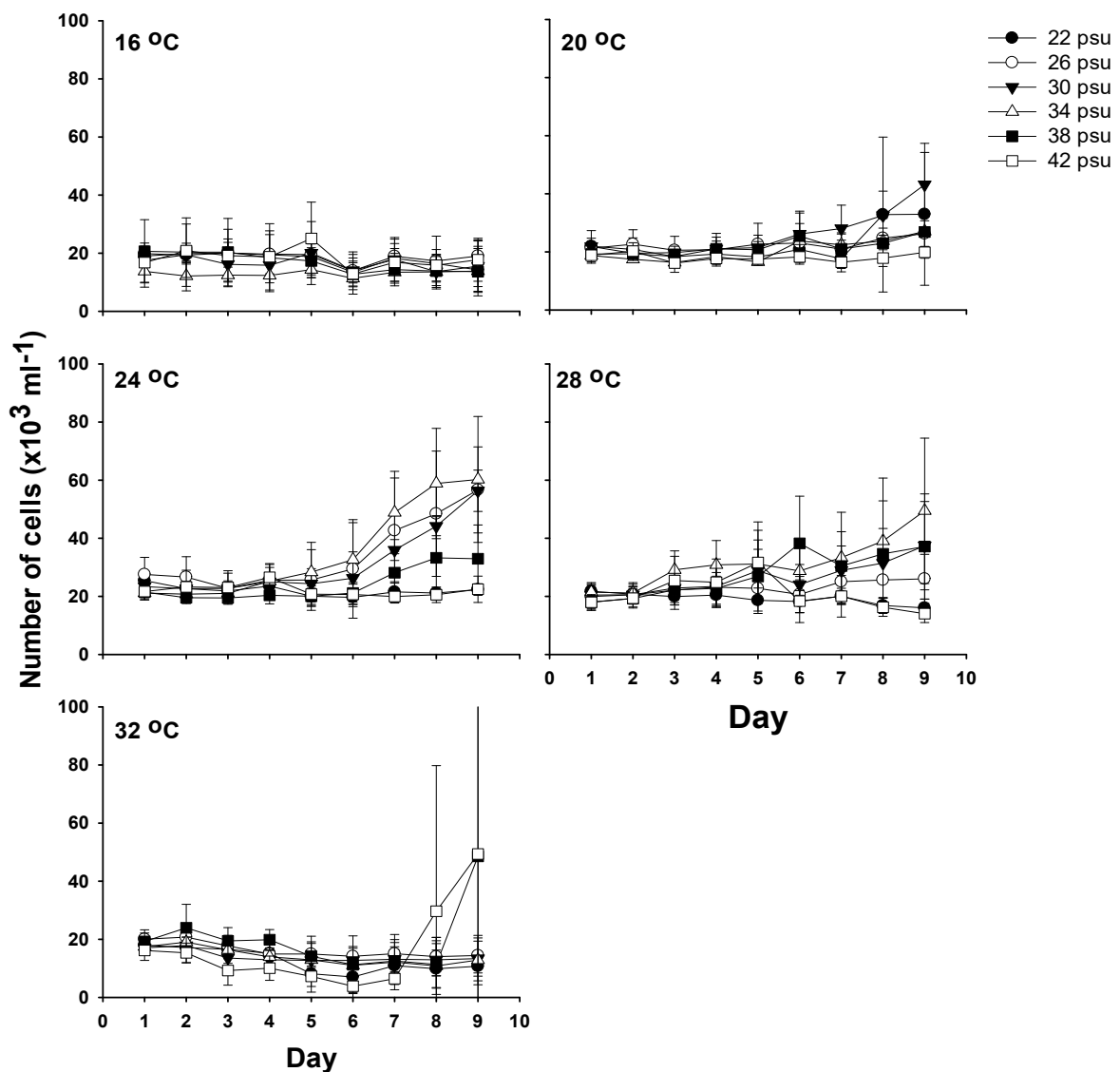


Figure 3.2.2.12. Growth curve of *Fragilariopsis doliolus* by temperature and salinity

(2) 독성실험

(가) 현장 요각류 *Oncaea venusta*의 생존과 부화율에 대한 망간단괴입자의 독성

망간단괴입자의 독성실험을 위해, *O. venusta*가 현장에서 네트채집된 동물플랑크톤 샘플로부터 dropping pitette를 사용하여 형광등 광조건 하에서 분리되어 여과해수 500 mL가 담긴 PE bottle에서 12시간 동안 수온 $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 광주기 12L:12D의 조건에서 배양된 후 실험에 사용되었다. 요각류 *O. venusta*의 생존과 부화율에 대한 망간단괴입자의 독성 실험은 망간단괴의 입자영향과 용출수의 영향으로 나누어 실시되었다. 실험에 사용된 망간단괴입자는 망간단괴를 jaw crusher로 분쇄 후 sieve를 이용하여 3가지 입자크기 ($<20 \mu\text{m}$, A; $20\text{--}63 \mu\text{m}$, B; $63\text{--}2,000 \mu\text{m}$, C)로 나누어 준비되었다. 산세척(HNO_3 , pH 2)된 2 L LDPE bottle에 각 입자크기시료 2 g을 넣었고 이 혼합물중 1 L (stock1)는 입자영향 실험을 위해 사용되었고 나머지 1 L는 용출수 제조 (5일 및 10일 용출수 각 500 mL)를 위해 bottle에 따로 담아 마그네틱바를 사용하여 5일과 10일 동안 교반하였다. 교반 5일 (L5)과 10일째(L10)에 각각 500 mL씩 원심분리(3000 rpm, 5분)한 다음 상등액을 $0.2 \mu\text{m}$ cellulose membrane filter로 걸러서 각 용출수(stock2)를 얻었다. *O. venusta*의 생존에 대한 망간단괴입자와 용출수 영향 실험은, 각 stock의 3 농도 (10%, 50% and 100%; stock2는 L10 사용)로 총 9개의 처리구와 대조구(여과해수)를 두었으며 6 wells culture plate (배양수 8 mL)에 well 당 5 개체 성체 암컷을 넣고 12일 동안 죽은 개체를 확인하고 제거하는 방법으로 3반복 실시하였다(Fig. 3.2.2.13). 부화율 실험은 stock1(입자영향용)과 stock2(용출수)의 100% 용액에 대해서만 실시하였는데, 12 wells culture plate (배양수 4 mL)에 포란한 성체 암컷을 넣고 먹이를 공급하지 않고 수온 $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 광주기 12L:12D의 조건에서 3반복으로 실시되었다.

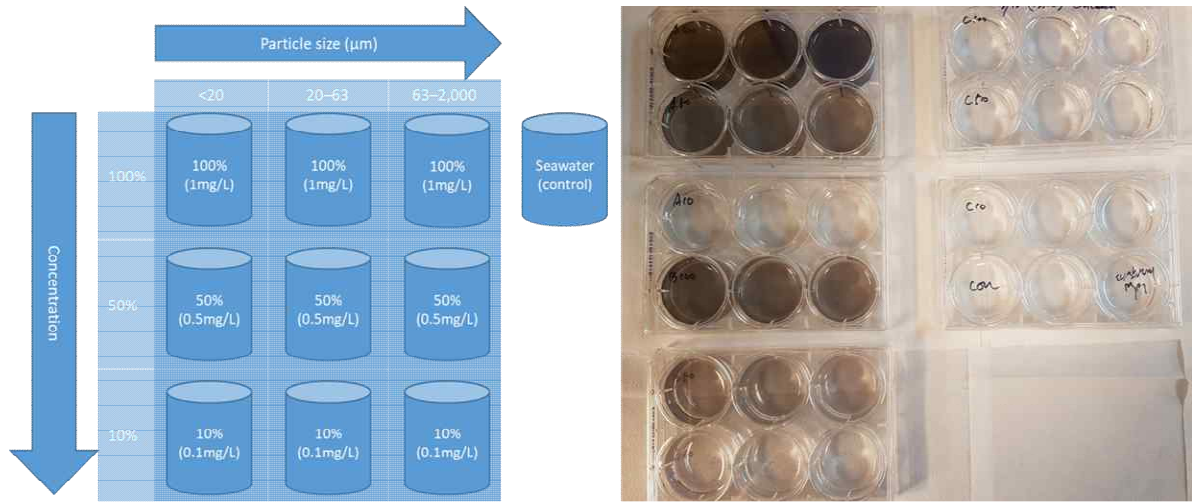


Figure 3.2.2.13 Experimental scheme for bioassay (left) and six wells culture plates containing nodule particles and leachate (right).



Figure 3.2.2.14. Manganese nodule particles (arrowheads) ingested by three zooplanktons. Cyclopoid copepod *Oncaea venusta* (left), calanoid copepod *Euchaeta indica* (center), ostracod *Vargula hilgendorfii* (right).

*O. venusta*의 생존에 대한 망간단괴입자의 영향 실험결과, 실험 11일째, A와 B입자에 노출된 요각류의 생존율이 대조구와 유의적으로 악영향을 받는 것으로 나타났다($P < 0.05$; Figs. 3.2.2.15 & 3.2.2.16). A와 B입자 처리구에서 가장 높은 100% 농도 처리구의 생존율이 낮게 나타나는 경향을 보였지만 각 입자의 농도에 의한 영향은 통계적인 차이는 없는 것으로 나타났다($P > 0.05$). 부화실험에서, 모든 실험구가 4일째 100% 부화율을 보였다. 3일째, A 입자에 노출된 *O. venusta*의 부화율이 가장 낮게 나타났지만 다른 실험구와 유의적인 차이는 보이지 않았다($P > 0.05$; Fig. 3.2.2.17).

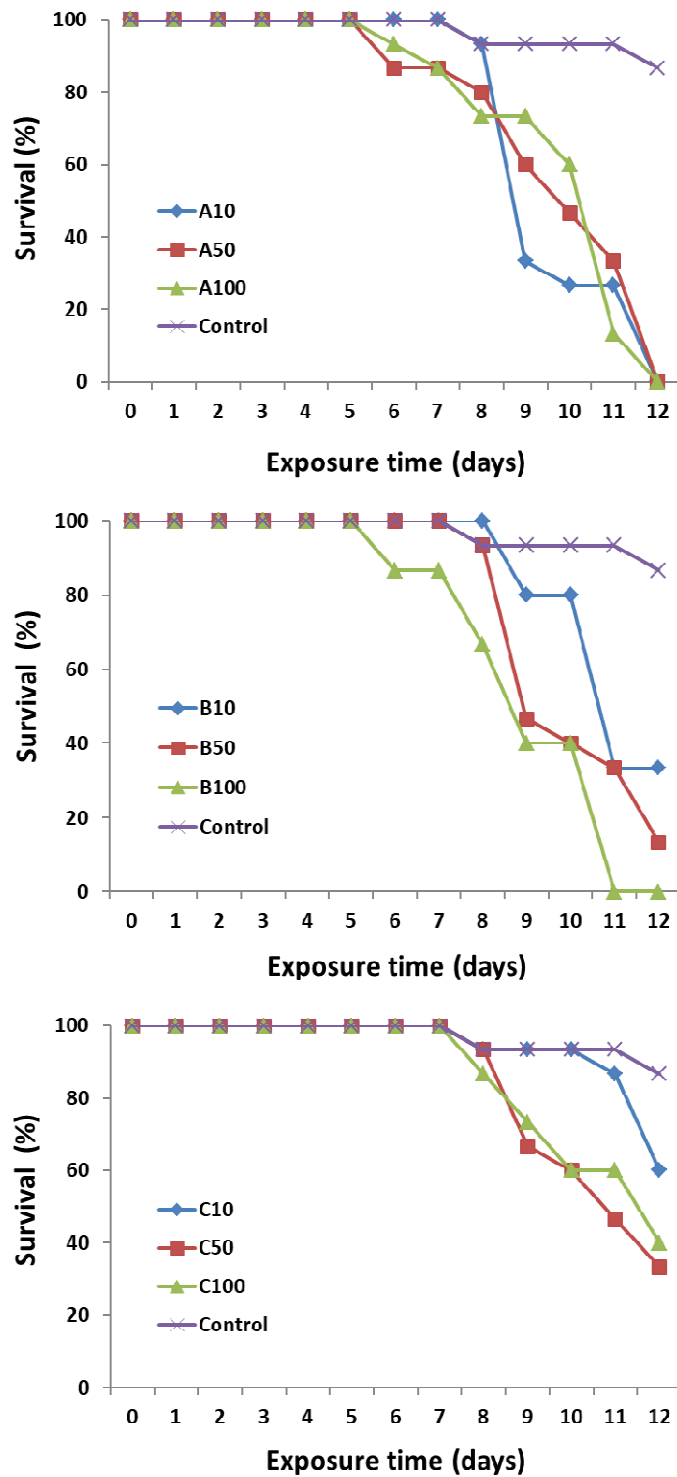


Figure 3.2.2.15. Changes in the survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, $<20\ \mu\text{m}$; B, $20\text{--}63\ \mu\text{m}$; C, $63\text{--}2,000\ \mu\text{m}$) of different concentrations (10%, 50% and 100%) for 12 days.

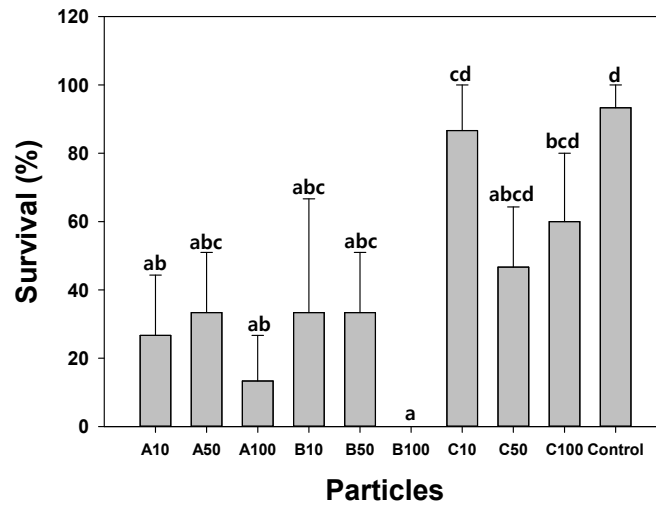


Figure 3.2.2.16. The survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) on day 11.

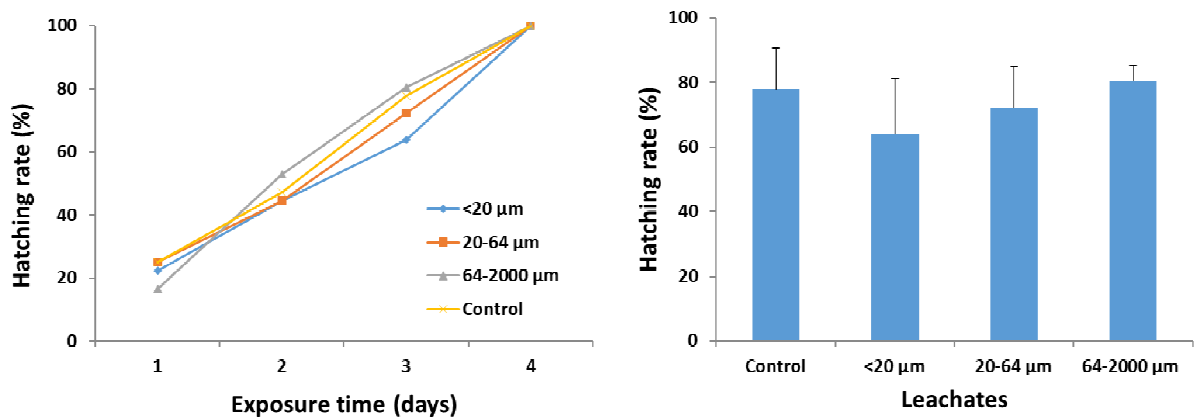


Figure 3.2.2.17. Changes in the hatching rate of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) for 4 days (left) and the hatching rate on day 3 (right).

*O. venusta*의 생존에 대한 망간단괴입자 용출수의 영향 실험결과, 생존에 관한 용출수의 영향은 모든 처리구에서 나타나지 않고 모두 생존하여 15일째 실험을 중단하였다(Fig. 3.2.2.18). 부화율 실험에서, 입자영향실험결과와 마찬가지로 4일째 모든 실험구가 100% 부화율을 보였고 실험 3일째 L5와 L10 처리구가 대조구에 비해 낮은 경향을 보였지만 통계적인 차이는 없는 것으로 확인되었다($P > 0.05$; Fig. 3.2.2.19).

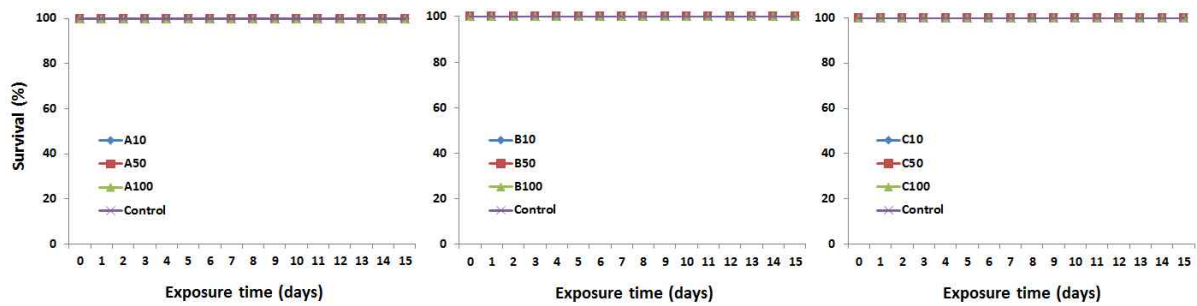


Figure 3.2.2.18. Changes in the survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to the leachates from manganese nodule powders (A, <math><20\ \mu\text{m}</math>; B, 20–63

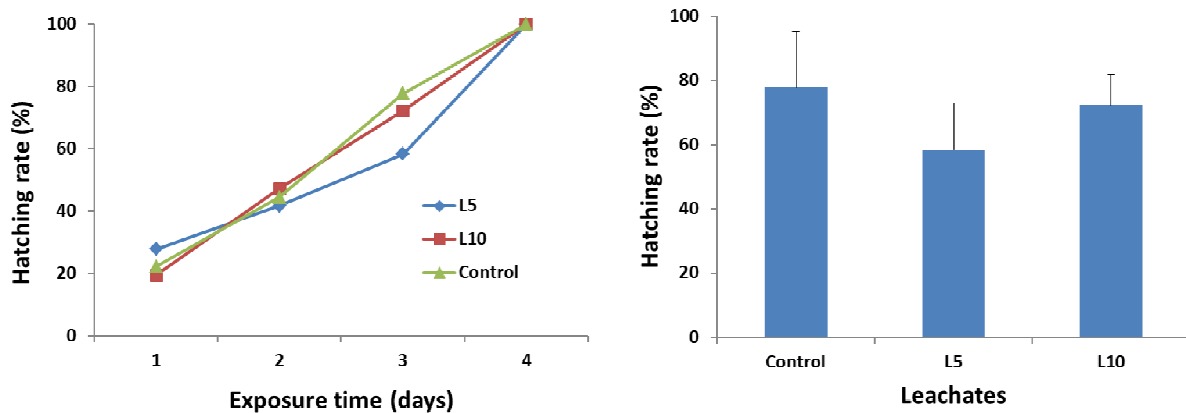


Figure 3.2.2.19. Changes in the hatching rates of adult females of *Oncaea* sp. exposed to two leachates (leaching for 5 and 10 days, L5 and L10, respectively) from the manganese nodule particles (<math><20\ \mu\text{m}</math>) for 4 days (left) and on day 3 (right).

(나) 실험실 요각류 *Tigriopus japonicus*에 대한 열수광상의 독성

*Tigriopus japonicus*에 대한 열수광상 입자의 독성실험을 위해, 34% 인공여과해수에 열수광상 입자(<math><20\ \mu\text{m}</math>)를 혼합해주어 35%(100%=1g/1L), 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 5%, 0%(control) 열수광상 처리수를 50 mL tube에 각각 준비하였다. 이를 잘 섞어 각 농도별로 3개의 15 mL tube에 열수광상 입자가 포함된 배양수를 12 mL씩 분주하고, 각 tube에 10개체의 *T. japonicus* 수컷 성체를 넣고 28°C incubator에서 배양하였다. 이때 tube rotator (Analog Rotisserie Tube Rotator)에 시료를 장착하여 14 rpm 정도로 약하게 지속적으로 교반해 주었다. 12, 24, 48, 72, 96시간 경과 후 죽은 개체를 계수하였다.

개체의 생사 판단 조건은 사후 경직으로 두흉부와 미부가 직각이 되게 꺾이거나, 내장이 30초 이상 움직이지 않는 개체를 죽은 것으로 판단하였다. 죽은 개체는 제거하여 사체로 인한 영향을 배제하였다. 실험결과를 바탕으로 NOEC와 LC값을 얻었다. 이때 NOEC는 Step down Rao-Scott-Cochran-Armitage test를 기반으로, LC는 Probit analysis 기반으로 계산되었으며 그 95%-confidence limits는 Fieller's theorem을 기반으로 계산된 결과이다. *Tigriopus japonicus*에 대한 열수광상 입자의 용출수 독성실험을 위해, 먼저 34% 인공여과해수에 열수광상 입자(<20 µm)를 1 g/L 농도로 50 mL tube에 넣고, 28°C에서 12시간 tube를 회전시키면서 열수광상을 용출시킨 다음, 원심분리 후, 상층액을 0.2 µm membrane filter로 여과하여 용출수(100% stock)를 얻었다. 34% 인공여과해수에 용출수를 혼합해주어 100%(=1g/1L), 85%, 70%, 55%, 40%, 25%, 10%, 0%(control) 용출수 처리수를 50 mL tube에 각각 준비하였고 위와 같은 방법으로 NOEC와 LC값을 얻었다.

*Tigriopus japonicus*에 대한 열수광상 입자의 독성실험결과, 72시간과 96시간의 NOEC와 LC값을 얻을 수 있었다. 72시간 NOEC는 15% (0.15 g/L), LC50은 26.8% (0.27 g/L)로, 96시간 NOEC는 15% (0.15 g/L), LC50은 17.5% (0.18 g/L)로 나타났다. 용출수의 독성결과, 72시간 NOEC는 25% (0.25 g/L), LC50은 49.6% (0.50 g/L)로, 96시간 NOEC는 25% (0.25 g/L), LC50은 32.1% (0.32 g/L)로 나타났다(Table 3.2.2.2; Figs. 3.2.2.20 & 3.2.2.21). 본 결과를 토대로 열수광상 입자가 포함된 해수의 독성이 12시간 용출수보다 독성이 강한 것으로 나타났다. 이는 열수광상 입자자체의 물리적 독성이라기보다는 열수광상 입자로부터 12시간 이후에도 계속적으로 용출이 되어 독성이 누적된 것이 원인일 것으로 판단된다.

Table 3.2.2.2. LC10, LC50, 95% confidence intervals (CIs) and no observed effect concentration (NOEC) for *Tigriopus japonicus* exposed to hydrothermal mineral deposit particle and the leachate from the deposit.

Sample type	Exposure time	NOEC	LC10	LC50
	(h)	(%)	(95% CI; %)	(95% CI; %)
Particle	72	15	20.3 (17.8-22.0)	26.8 (25.3-28.4)
	96	15	11.9 (1.5-16.4)	17.5 (8.7-25.8)
Leachate	72	25	38.2 (32.9-41.8)	49.6 (46.0-52.9)
	96	25	16.3 (1.2-26.8)	32.1 (11.9-47.3)

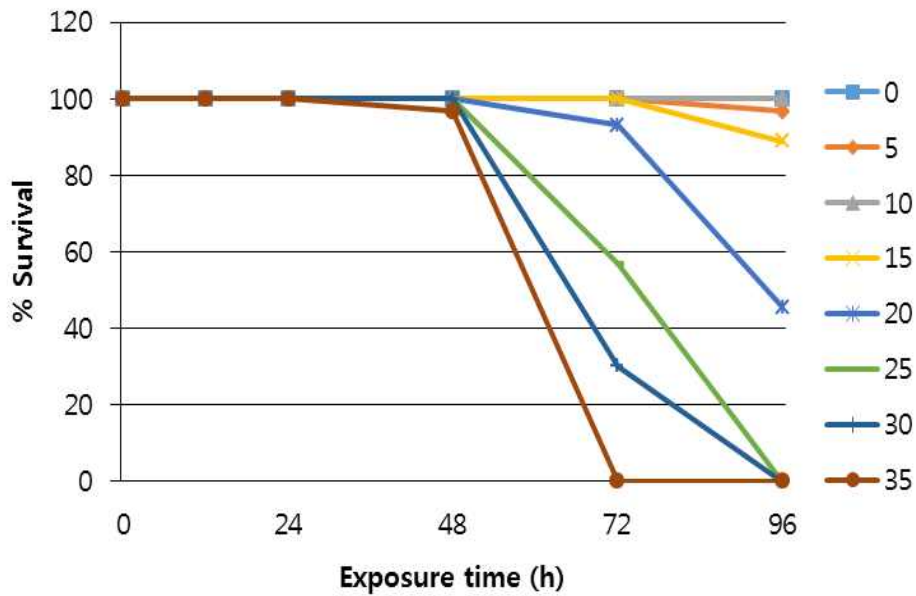


Figure 3.2.2.20. Exposure-response curves describing the survival of *T. japonicus* adult male exposed to different concentration of hydrothermal mineral deposits with stirring for 12, 24, 48, 72 and 96 hours. Value represent mean for three different results.

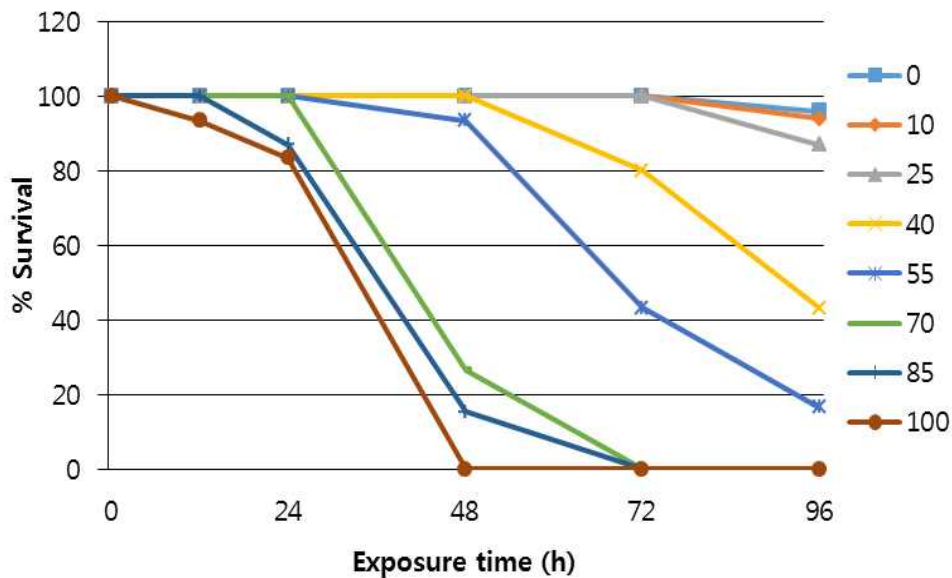


Figure 3.2.2.21. Exposure-response curves describing the survival of *T. japonicus* adult male exposed to different concentration of leachate from hydrothermal mineral deposits with stirring for 12, 24, 48, 72 and 96 hours. Value represent mean for three different results.

(다) 현장 미세조류 *Fragilariopsis doliolus*의 성장에 대한 망간단괴입자의 독성

현장 미세조류 *Fragilariopsis doliolus*의 성장에 대한 망간단괴입자와 그 용출수의 영향실험을 실시하였다. 입자영향실험을 위해, 망간단괴입자 (<math><20\ \mu\text{m}</math>)를 f/2배지에 5 농도 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)로 처리하였고, 용출수 영향 실험에서 배양수는 준비된 용출수에 f/2 배지 농축액을 넣어 만들어졌다. 15 mL conical tube (배양수 10 mL)에 *F. doliolus*를 최초 3,161 cells/mL의 농도로 접종하였고 수온 $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 광주기 12L:12D의 조건이 유지되는 incubator에서 rolling 장치를 사용하여 교반하면서 배양하였다(Fig. 3.2.2.22). 72 시간 및 96 시간 후에 Sedgwick rafter chamber를 사용하여 cell 밀도를 측정하였다. 실험결과, *F. doliolus*는 망간단괴입자의 농도가 증가함에 따라 성장저해를 받는 것으로 나타났다(Fig. 3.2.2.23). 0.2 와 0.4 g/mL의 농도에서는 성장이 가능하였으나 대조구에 비해 성장이 느린 것으로 나타났다. 0.6 g/mL의 농도구에서는 세포가 증가하지는 않고 생존을 유지하였다. 0.8 와 1.0 g/mL 처리구에서는 성장하지 못하고 96 시간째 감소하였다. 용출수 실험에서, 모든 실험구가 시간이 지남에 따라 성장하였으며 처리농도가 높을수록 낮은 성장을 보이는 것으로 나타났으나 유의적 차이는 없었다(Fig. 3.2.2.24).

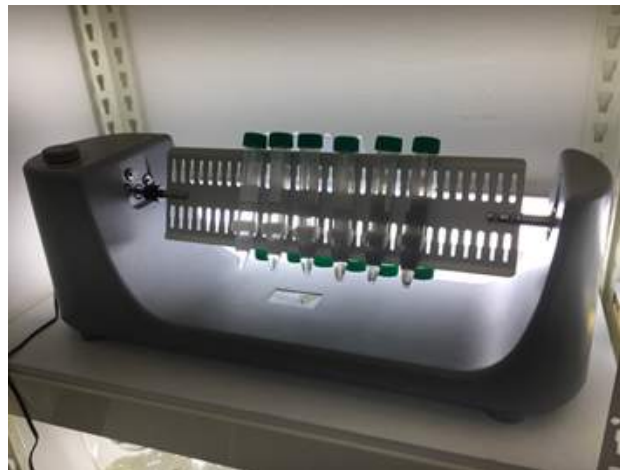


Figure 3.2.2.22. Culture of *F. doliolus* in the vertically rolling equipment.

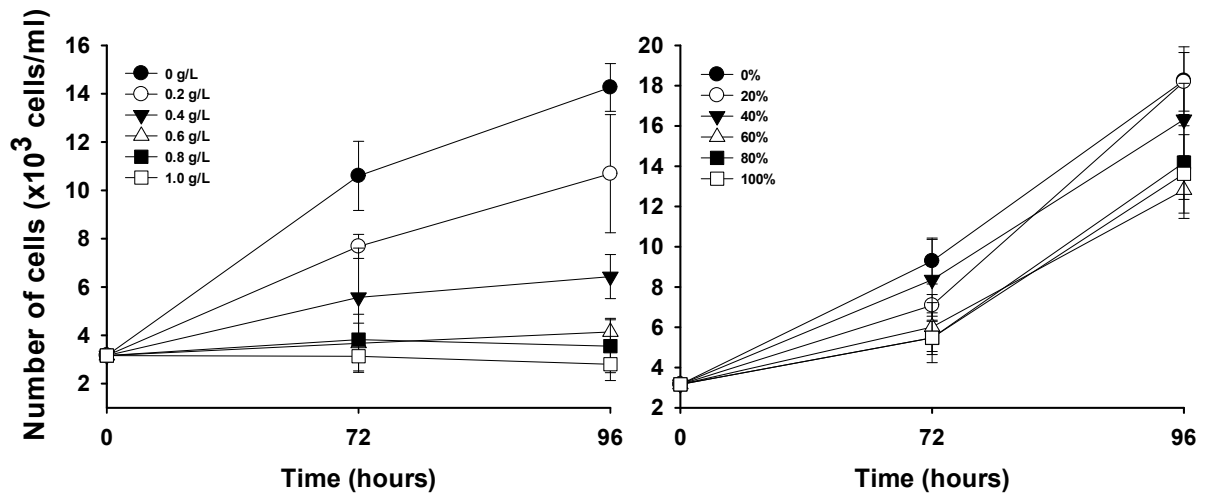


Figure 3.2.2.24. Effect of particle (left) and leachate (right) of manganese for *Fragilariopsis doliolus*.

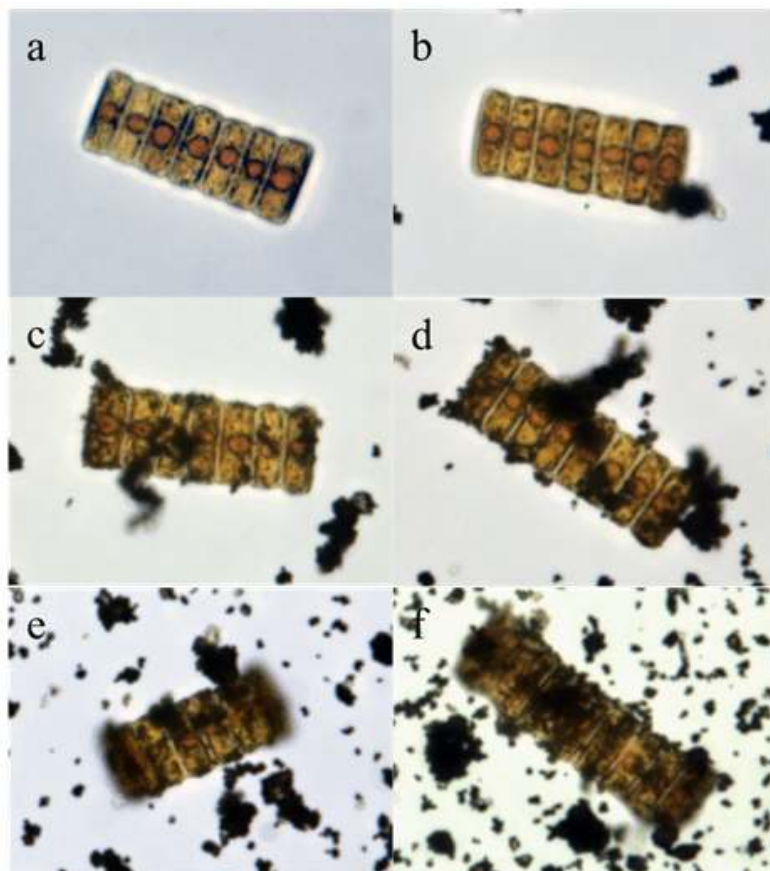


Figure 3.2.2.25. Particle level and its effect of *Fragilariopsis doliolus*. (a) control, (b) 0.2 g/l, (c) 0.4 g/l, (d) 0.6 g/l, (e) 0.8 g/l, (f) 1.0 g/l.

3. 선광후보기술

(전문가 자문: 한국지질자원연구원 김상배)

가. 예비 선광법

심해열수광상의 일반적으로 알려진 구성을 고려할 때, 유용금속을 포함하는 광물은 Chalcopyrite (CuFeS_2), Sphalerite (ZnS), Galena (PbS) 등이며 제거해야 할 맥석광물로는 Quartz (SiO_2), Barite (BaSO_4), Anhydrite (CaSO_4) 등을 예상할 수 있다. 따라서 황화광물에 적합한 포수제 xanthate와 기포제 AF-65를 사용하여 부유선별을 진행하였다. 구체적인 절차는 Fig. 3.2.3.1과 같다.

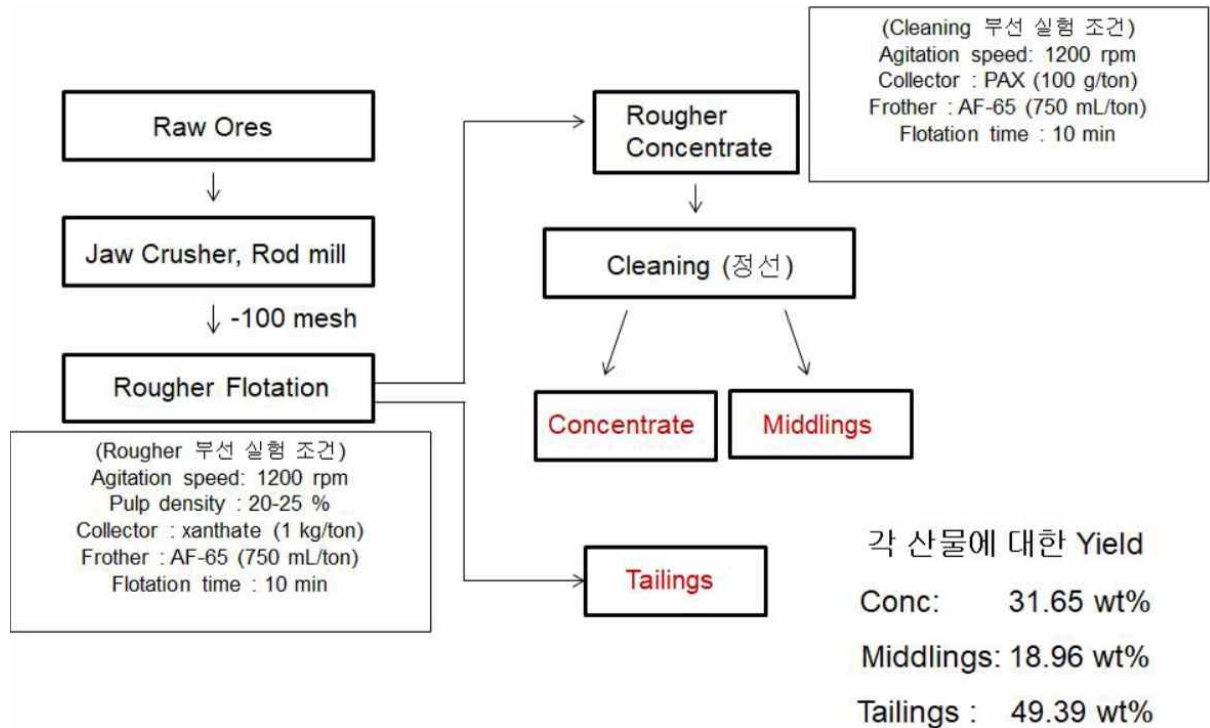


Figure 3.2.3.1. Preliminary procedure of ore-dressing of hydrothermal deposits

나. 열수광상 예비 선광 결과

예비 선광 결과 정광(concentrate)/중광(middling)/미광(tailling)은 순서대로 약 3:2:5의 비율로 생성되었다. 이들에 대해 XRD 및 XRF 분석을 진행하였다.

XRD 분석 결과, 정광과 중광의 구성에는 정성적으로 큰 차이가 없었으며, 모두 pyrite, chalcopyrite, sphalerite 등의 피크가 두드러졌다. 반면 미광의 주요 피크는 anhydrite/bassanite, barite, quartz 등으로 현저한 차이가 있었다(Fig. 3.2.3.2). XRD가 지시하는 정광 및 중광의 주요 광물과 미광의 주요 광물은 실제로 각각 유화광물과 맥석광물에 해당하므로, 예비 선광법이 어느 정도 효과적임을 확인해주는 결과로 볼 수 있다. 그러나 정광과 중광에서 관찰된 작지 않은 barite 피크는 유용광물만을 더욱 선별적으로 얻어낼 수 있는 개선된 선광법의 필요를 시사한다.

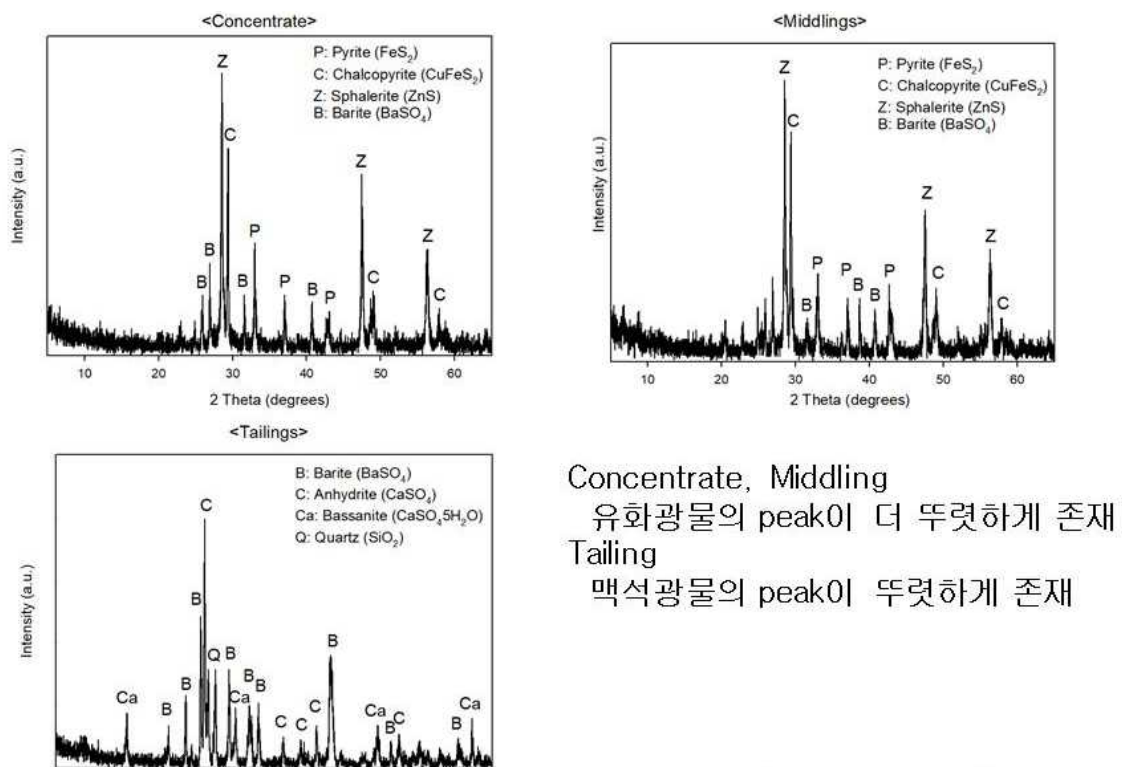


Figure 3.2.3.2. Mineralogy of concentrate, middlings, and tailings estimated by XRD

XRF 분석 역시 비슷한 결과를 제공한다. 편차는 있지만 정광의 Cu 및 Zn 함량이 각각 5-8%, 15-23%에 이르는 반면 미광 내 함량은 각각 0.1-0.5%, 0.3-2.5%로 현저히 낮아 유용광물의 분리는 어느 정도 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 선광 후 농집물의 1차 정선 작업(2차 선광) 후 분리된 중광의 경우 Cu와 Zn의 함량이 각각 0.4-5.8%, 1.3-15.6%으로 매우 큰 편차를 보였다. 또한 분석 대상시료의 높은 Barite 함량으로 인하

여, 미광뿐 아니라 정광에도 최대 31%에 달하는 Barite가 불순물로 포함되는 등 효율성이 떨어지는 모습을 보였다.

Table 3.2.3.1. Chemical composition of concentrate, middlings, and tailings determined by XRF

Sample Name	Fe wt%	P ppm	Co ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Sr ppm	Mo ppm	Sb ppm	Ba ppm	W ppm	Pb ppm	YIELD %
conc	18.78	24	3.19	60777	174713	261	235	151	1537	60498	28	194	29
mid	16.30	21	2.87	57728	156415	220	674	140	1333	86392	19	340	39
tail	2.66	73	0.67	5880	25069	46	1070	109	253	225241	89	70	32
conc	18.86	30	3.73	65688	175070	277	209	169	1628	60609	60	91	45
mid	16.60	19	2.35	53013	147317	218	306	136	1297	112311	28	82	23
conc	3.34	177	0.27	50147	165511	290	230	40	157	312230	5	51	35
mid	1.31	142	0.53	4273	13390	31	1717	12	77	493381	7	235	15
tail	0.39	60	0.10	965	2881	9	2318	4	43	525701	4	85	50
conc	3.99	134	0.33	67655	221782	385	311	66	171	227943	128	180	35
mid	1.22	181	0.28	7397	23499	53	888	18	90	499171	100	73	10
tail	0.80	121	0.19	3232	9149	23	2100	10	65	489124	122	143	55
conc	4.49	73	0.87	77499	226664	417	301	43	173	210168	19	206	34
mid	1.50	208	0.73	7549	27510	55	948	16	94	494329	65	62	14
tail	0.40	64	0.32	1145	4365	11	2134	4	48	519965	19	90	51
conc	20.49	12	58.65	48579	210170	180	163	127	1002	7657	6	147	62
tail	6.21	101	14.18	10294	26158	33	606	135	181	304282	40	46	38

상술한 결과를 바탕으로 할 때, 향후 현미경 관찰 및 입도분석 등을 통해 유용광물이 중광에 높은 농도로 농집되는 경우에 대한 면밀한 조사와 원인 파악, 효율 제고 방안 마련이 필요할 것으로 보인다. 더불어 정광에 다량 포함된 Barite를 추가 분리하기 위한 실험과 기법 마련이 요구된다. 또한 Ga 등 부산물로서 수익성을 높일 수 있는 금속의 회수율을 높이기 위한 추가 연구도 필요할 것으로 판단된다.

4. 저감/처리기술

가. 관련 정화기술 현황

(1) 국내·외 관련 기술

- 심해 채광 선광 잔재물 정화와 직접 관련된 기술은 육상 또는 연안 지역 광산에서 오염물질 저감/처리에 사용하는 기술이 있음
- 그러나 망간 단괴 등 광종의 차이에 따라 기본 물성이 다르며, 선광 잔재물은 해상에서 처리할 필요성이 요구되는데, 기존 기술은 육상 또는 연안에서 사용되는 기술로서 전기, 용수(Tap water), 부지 등 인프라 및 파랑 등 해황에 따른 영향 등 기술이 적용되는 환경 자체가 다름
- 국내의 경우, 대부분의 채광 현장에서는 유가 광물을 분리한 다음, 맥석은 현장에서 분리·배출하고, 분리한 유가 광물만을 제련 등 품위를 높이기 위한 그 다음 공정을 위하여 이송하는 것이 일반적이므로, 채광 현장에서 오염물질을 저감/처리한 사례가 보고된 바 없음
- 그러나 폐광산 갭도 내 정화·복원, 주변 토양 오염 정화 또는 폐광산 침출수로 인한 수계 오염 정화 사례는 많으며, 주로 토양 오염 정화 기술이 사용되고 있음
- 특히 적용하는 정화 기술은 오염 현장에 대규모 설비를 설치·사용 후, 정화 기간(약 3-5년)이 끝나면 폐기 처분하거나, 오염물질을 이송하여 처리 플랜트에서 처리하는 것이 일반적임



Figure 3.2.4.1. Commercial remediation treatment plant (Ex.: particle separation(left), wastewater treatment(right))

- 현재 유효한 우리나라의 관련 정화 처리기술 현황은 아래 Table 3.2.4.1에 정리함

Table 3.2.4.1. Related remediation technologies in Korea (Effective patent registration)

번호	등록번호	특허권자	발명자	출원일 /등록일	기술명칭	요약	비고
1	10-15 62803	동아대 학교 산학협 력 단	강현찬 김민식 황민수	2002. 05.16 /2003 .11.21	응집제 가함 유 된 미세광미로 부터 중금속 제 거방법	응집제가 함유된 미세광미로부터 중금속 제거방법에 관한 것으로 폐기된 광미로 인한 주변환경의 2차 오염을 유발하는 중금속 광물과 환경적으로 무해한 비금속광물들을 선별할 수 있도록 하기 위한 응집제가 함유된 미세광미로부터 중금속 제거방법	유사 미세광 미 중금속
2	10-15 56996	전북대 학교산 학협력 단	백기태 이재철 유종찬	2007. 10.31 /2009 .11.16	토양 정화 방 법	비정질의 철 또는 알루미늄 산화물과 결합된 형태로 존재하는 비소로 오염된 토양에서의 비소를 토양의 손상이나 비소에 의한 재오염의 우려없이 우수한 효율로 제거할 수 있는 토양 정화방법	간접 토양 비소
3	10-04 50017	한국지 질자원 연구원	정수복 채영배 김완태 김환기	2012. 03.14 /2013 .05.27	중석광산 폐 광미의 무해화 및 재활용을 위한 처리 방 법	물리화학적 특성을 규명하여 환경적으로 유해한 금속광물들과 무해한 비금속광물들을 물리적 방법에 의해 분리 회수된 유용광물들은 부가가치가 높은 산업 원료소재로 적절히 이용할 수 있도록 하는 처리 방법을 제공하는데 있다.	간접 광미 물리화 학
4	10-18 05768	(주)성진 플랜트	유효진 류성덕 신동찬	2013. 08.3/ 2014. 01.02	오염 토양 을 세척, 파쇄 및 선별하는 습식 정량 공급시스 템	토양을 설정된 입경별로 선별하는 과정에서 몽친 토양과 자갈 등에 점착된 오염토를 분리시켜 이후 공정으로 정량 공급하도록 구성되는 오염토양을 세척, 파쇄 및 선별하는 습식 정량 공급시스템	유사 토양 세척 파쇄 습식
5	10-14 06866	(주)알파 환경엔 지니어 링(주)삼 성물산	윤준기 김길홍 홍광표 신우섭 여상식 서용식 김두현	2001. 12.22 /2008 .3.17	오염 토양의 세척 방법 및 이를 이용한 오염 토양의 세척 시스템	토목, 환경 분야에 관한 것으로서, 상세하게는 오염 토양의 세척 방법 및 이를 이용한 토양의 세척 시스템	유사 토양 세척
6	10-12 35570	주식회 사 대 일이앤 씨	김주엽 김수미 최재현	2002. 05.16 /2004 .09.14	화약류 및 중금 속 복합 오염 토 양 정화방법	아임계수에 첨가체를 첨가하여 화약류 및 중금속으로 오염된 토양을 정화할 수 있도록 시트르산을 265 - 300℃, 15 - 120kgf/cm ² 상태의 아임계수에 용해하여 토양을 정화하는 것을 특징으로 한다	간접 토양 중금속
7	10-10 75395	김중윤	김중윤	2002. 3.5/ 2004.	입자분리 플 랜트와 토양개 량 플랜트를	하천 준설토를 매립, 투기 등으로 재활용하기 위한 처리장치 및 방법	간접 입자분 리

				9.7	이용한 준설토의 재활용 처리장치 및 이를 활용한 재활용 처리방법		토양개량
8	10-1276400	(주)코오롱글로벌, (주)코오롱워터앤에너지, (주)동명엔터프라이	배종현 김인태	2003.4.22/ 2005.11.10	오염토양 처리방법 및 시스템, 오염토양 선별 트로멜	사격장 오염토양에서 입자 크기별로 오염물질을 효율적으로 선별하기 위한 장치 및 방법	유사 토양 입자분리
9	10-1212989	(주)신대양	김수곤	2004.05.25/ 2006.04.11	성상별 입도분리/정화부와 토양 개량부를 이용한 오염준설토의 재활용 방법 및 그 시스템	매립 또는 투기 등으로 퇴적된 오염준설토를 토목용 또는 농업용 토양으로 재이용할 수 있어 2차적인 환경오염을 방지함과 더불어 입도분리/정화부 시스템 및 토양 개량부 시스템에서 유해물질이 거의 완벽하게 제거된 친환경 토양자원을 제공	간접 입자분리 준설토
10	10-1033023	(주)한라건설(주)큐엔솔루션, 서울대학교	권영호 김병규	2006.07.04/ 2007.01.02	준설토 재활용 확대를 위한 오염퇴적물 처리 방법 및 처리 시스템	유기물 및 중금속 등으로 오염된 준설토를 처리하여 최종 처리량을 감축하고 재활용을 극대화시키는 처리 방법 및 장치	간접 유기물 퇴적물
11	10-0978588	(주)금호기술검사	김영채 김동	2006.8.16/ 2007.11.20	이동 설치가 가능한 오염토양 고층야적식 정화장치	유류 및 화학물질에 의해 오염된 토양을 처리하기 위한 이동 설치가 가능한 고층야적식 정화장치	유사 고층야적식
12	10-0998969	(주)지오엔지니어링	이홍규 어영식	2007.10.31/ 2009.11.16	원위치 토양의 오염정화방법	시추천공기를 이용 천공 후 정화제가 혼합된 물을 가압하여 공기와 함께 분사시켜 오염토양을 정화하는 방법	간접 세척
13	10-0958067-0000	(주)대일이앤씨	권영호 박신영	2007.5.16/ 2009.1.29	오염 준설토 처리장치 및 그 처리방법	오염된 하천의 미세 준설토를 선별, 정화하여 중금속 처리 효율을 높이는 처리 방법	유사 토양 중금속
14	10-1039534-0000	한국지질자원연구원	최돈혁 박용순	2008.10.23/ 2009.05.06	복합소재 매트 이용한 해양오염퇴적물의 현장 캐	오염된 퇴적층 위에 처리소재를 충전한 매트를 배치하여 퇴적물로부터 용출을 억제하고 퇴적물을 안정화시키는 처리장치	유사 복합소재 퇴적물

					평 처리장치		
15	10-10 39835 -0000	한국광 해관리 공단	권현호 이진수 박제현 김중열	2009. 01.12	물리적및 화학 적중금속오염 토양정제장치 및방법	납이나 클레이 피전(clay pigeon) 등 이 포함된 오염 토양을 물리적 및 화학적 처리 기술을 병행함으로써 재 활용이 가능한 정화토의 회수량을 증 대하고 반대로 폐기될 중금속의 양을 감소함을 목적으로 한다	간접 물리화 학 토양
16	10-10 53216	한국광 해관리 공단	권현호 이진수 박제현 김중열	2009. 06.11 /2010 .05.11	폐 광 미 무 해 화 물리적처리장 치	폐광미 무해화 물리적 처리 장치에 관한 것으로, 비소 등의 유해 중금속 이 다량 포함된 광미로부터 비중선별 - 자력선별 - 부유선별 - 분급을 통 해 재활용이 가능한 토양을 생산하 는 기술	직접 중금속 분급
17	10-10 41607	(주)시원 해양	남찬열	2009. 3.20/ 2012. 1.3	오염된 토양 및 수환경 퇴 적물 정화용 생물복원제	미생물에 필요한 영양제, 산소 발생 제 및 다공성 담체를 혼합하여 제조 하는 퇴적물 정화용 생물복원제	간접 토양 미생물
18	10-10 33023	서울대 학교산 학협력 단,(주) 큐엔솔 루션	권영호 김병규 김정래 김수곤 남경필 김영진 김정아	2009. 5.15/ 2011. 7.7	준설토 재활 용 확대를 위 한 오염 퇴적 토 처리 방법 및 처리 시스 템	오염 퇴적토 처리 방법으로써 준설토 의 매립양을 최소화하기위해 특히 유기물 및 중금속 재활용이 가능한 부분을 극대화 하기 위한 처리 방법	유사 퇴적물 중금속 유기물
19	10-11 96034	주식회 사 한 국종합 기술	장성순 심우종	2009. 6.15/ 2010. 4.6	오염준설토의 재활용처리방 법및이를위한 토양개량플랜 트	상기 오니와 미리 설정된 프로그램 에 의하여 종류와 양이 자동으로 주 입되는 토양 개량제를 혼합하여 개 량 토양을 제조하는 및 개량 토양을 성형 및 건조하는 단계 포함하는 것 을 특징으로 한다.	유사 개량제 건조
20	10-09 77527	(주)큐엔 솔루션 (주)한라 건설	김수곤	2009. 8.27/ 2012. 1.26	자기장을 이 용한 중금속 오염 미세토양 슬러리 정화 방법	미세토양 슬러리에 분산제를 투입 분산시킨 다음 자기장을 이용 중금속 함유 광물 입자를 분리하는 정화 방 법	간접 분산제 자기장
21	10-11 19622	아주대 학교산 학협력 단	오수기 제환영	2009. 8.7/ 2010. 8.17	마이크로웨이 브를 이용하 는 오염토양 정화장치	마이크로웨이브를 이용하여 오염토 양을 가열 및 에너지를 공급하여 처 리효율 높이는 장치	간접 마이크 로웨이 브
22	10-09 52752	(주)큐엔 솔루션	김수곤 김태욱	2010. 05.31	미세토양 세 척장치 및 방	1mm 미만 미세토양을 세척, 선별하 고, 선별된 미세토양에 함유된 유류,	직접 세척

				/2011.12.07	법	중금속 제거 효율을 향상시키는 처리 방법	중금속
23	10-1049241	(주)코오롱건설	이승철 박창영	2010.09.01/2011.04.27	오염토양 오염물질 분리 및 정화장치	오염토양에 공기 또는 세척수를 분사하는 복수의 분리 매체 분사노즐을 포함하는 분리 및 정화장치	직접 세척수 오염물질 분리
24	10-1104406	(주)대일이앤씨	김주엽	2010.10.11/2011.6.8	예비 건조기능을 구비한 오염토양 정화용 열탈착 장치	폐열을 이용하여 예비 건조기능을 구비한 오염토양 정화용 열탈착 장치	간접 폐열 건조
25	10-0958747	(주)선일인바텍, 계명대학교산학협력단	손병갑 박상원	2010.11.17/2011.07.26	오염토 복원을 위한 토양 세척장치	오염토의 세척탈수 후 발생된 정화토가 토양 세척장치 내의 토양선별기능을 통해 토양 입자의 입경별로 분리되어 배출됨으로써 오염토의 정화하고 건설골재로 재활용할수 있는 다기능 토양 세척장치	유사 토양 세척 입자분리
26	10-0897386	주식회사 한국종합기술	장영호 노재철 박병재	2010.12.6/2011.6.1	하천토양개량을 위한 오염준설토를 이용한 친환경보도블록으로의 재활용처리방법	매립 또는 투기 등으로 제2의 환경오염을 유발하는 수중 준설토를 보도블록과 같은 건축재나 토양재 등으로 재활용하여 환경문제를 해소하고, 친환경 자원을 재창출하는 하천 오염준설토의 재활용 방법	유사 간접 토양개량
27	10-0881977	한국지질자원연구원	김재곤 이진수 김통권	2010.2.19/2010.5.7	오염토양 차단층 및 이를 이용한 기능성 다층객토 복원 공법	토사유입 차단층으로 이루어지는 오염토양 차단층을 중단에 설치하여 기능성 객토복원공법	유사 토양 다층객토
28	10-0928062	한국지질자원연구원	정수복 채영배 김병곤	2010.4.27/2010.12.1	인위적 중금속 오염토양의 정화를 위한 고도 선별처리 방법	도로주변 및 산업지역 등과 같이 인위적으로 중금속 오염된 토양의 복원 및 정화 방법에 관한 것으로서, 오염 토양 중에 함유된 중금속 물질과 일반토양의 광물학적, 물리·화학적 특성 차이를 이용하여 중금속과 일반토양을 분리·선별하는 기술이다	간접 중금속 고도처리
29	10-0779423	(주)선양	주영호	2010.5.25/2010.8.23	전기분해장치가 구비된 해양 오니 준설 후 처리 선 및	어항, 양식장 등 해역 퇴적물을 수거하여 처리하는 후처리 선박 및 처리 공정 발생 폐수를 처리하는 방법	간접 퇴적물 전기분해

					해양 오니로부터 발생된 해수 처리방법		
30	10-0666123	(주)알파 환경엔지니어링	서용식 김두현 조의형 황정성	2010.9.1/ 2011.4.27	회전세척장치가 설치된 오염토양 다단계세척장치	유기물, 유류 및 중금속 등으로 오염된 토양을 수거하여 세척하고, 세척된 토양을 원래 수거한 위치에 복토하거나 기타 소요처에 매립용 등으로 재사용할 수 있도록 각종 오염물질로 오염된 토양을 간편하게 세척할 수 있는 오염토양 세척장치에 관한 것이다	직접 토양 (회전)세척
31	10-0712657	광운대학교 산학협력단	최상일 황정성 김강홍 권영국	2011.12.06 /2012.12.11	중금속오염토양의세척방법	나노성 다공성 매체를 이용함으로써 중금속 오염 토양 나아가 중금속 오염 토양 주변의 중금속 오염 지하수의 중금속을 탁월한 효율로 처리할 수 있다.	유사 나노성 다공성 매체
32	10-0728588	(주)오이코스	이철효 김치경 고일원	2011.3.31	토양 세척기와 진동선별기를 이용한 토양 세척 방법과 그 장치	회전식 세척, 스크류식 세척, 진동선별, 부유식 세척 및 진동 선별의 과정에서 각 단계별 세척 방법을 달리 하는 동시에 스크린에 의한 정밀한 선별이 이루어지도록 함에 본 발명의 기술적 특징이다.	간접 세척 진동 막여과
33	10-1207131-0000	(주)현대건설	정준교 강원협 채희훈	2011.9.14/ 2011.10.14	오염토양 선별용 마이크로 하이드로사이클론, 이를 이용한 오염토양 선별용 다단형 마이크로 하이드로사이클론 및 오염토양 선별방법	오염토양 선별용 다단형 마이크로사이클론 및 오염토양 선별방법을 구현하여 토양의 성질에 따라 오염 정도가 높은 입경의 토양을 집중 선별하여 효율적이고 경제적인 오염토양 정화작업이 가능	직접 마이크로사이클론
34	10-0572019-0000	한국지질자원연구원	윤성진 문경주 최낙훈 채영배 정수복	2012.03.26 /2012.11.26	폐광산 광미를 충전재로 활용한 폴리머 모르타르 및 콘크리트	폴리머모르타르및콘크리트의제조시충전재로이용되고있는중질탄산칼슘의일부를적정량의폐광미로치환하여사용하는것을특징으로한다.	유사 충전재
35	10-0529282-0000	한국해양연구원	김상진 권개경 오영숙 최성찬 이연희	2012.06.07 /2013.02.15	전자수용체 처리를 통한 퇴적토의 생물학적 정화방법	퇴적물은 원위치에서 혐기성 상태이므로 이를 이용 전자수용체 처리를 통한 생물학적 정화방법	직접 퇴적물 생물학적
36	10-17	(주)토교	이준희	2012.	오염토양 정	오염 토양을 분쇄하면서 세척수를	간접

	11623-0000	사업한 국환경 공단(주) 태산플 랜트	박정구 홍경기 위육량 박덕남 정현석 김우승	11.07 /2014 .06.05	화 시스템 및 이를 이용하는 오염토양 정화 방법	공급하여 오염토양이 젤 상태 또는 액체 상태를 유지하도록 하고, 세척공정이 진행된 후에 세척수와 토양을 선별하며, 선별된 세척수를 재사용할 수 있는 오염토양 정화 시스템 및 이를 이용하는 오염토양 정화방법	토양 세척 분쇄
37	10-05 40516 -0000	(주)포스 코	박광석 외1명	2013. 12.20 /2015 .09.24	준설 퇴적물 의 처리방법	준설물질을 인접 해역에 투기한 다음 그위에 제강 슬래그 및 고로 수재 슬래그를 복토하여 오염물질 용출을 억제하는 처리 방법	유사 퇴적물 투기
38	10-13 49073 -0000	한국지 질자원 연구원	문희선	2015. 04.01 / 2015. 10.19	사이드로포어 함유 토양 세척 액을 이용한 중 금속으로 오염 된 토양의 세척 방법 및 중금속 으로 오염된 토 양의 세척장치	사이드로포어가 중금속 포함 불용성 화합물과의 반응을 통해 중금속을 가용화하거나 사이드로포어와 중금속 간의 직접 결합에 의해 가용성 사이드로포어-중금속 착체 (complex)를 형성하는 원리에 기초하여 사이드로포어 함유 토양 세척액을 이용하여 중금속으로 오염된 토양을 세척하는 방법	간접 생물학 적 (사이드 로포어) 중금속
39	10-12 70061 -0000	(주)금 송이엔 지	김철 조희정 안성균	2016. 02.11 / 2017. 02.23	중금속 오염 토양 정화를 위한 화학세척 장치	중금속 오염토양 정화를 위한 화학 세척장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 오염된 토양과 세척약품이 포함된 세척수를 공급받아 오염된 토양의 세척하여 이물질이나 중금속을 제거하는 세척장치	직접 중금속 토양 화학적
40	10-09 28060 -0000	한국지 질자원 연구원	정수복 채영배 김형석	2016. 02.11 /2017 .02.23	물리적 분리 · 선별에 의한 자연 발생적 중금속 오염토 양의 정화 방법	부유선별 공정 비중선별 공정, 자력 선별 공정하는 분리·선별 방법을 이용하여 중금속 함유 광물만을 선택적으로 분리하여 자연 발생적 중금속 오염 토양을 효율적으로 정화시킬 수 있는 방법	직접 물리적 중금속
41	10-04 50017 -0000	한국지 질자원 연구원	정수복 채영배 김완태 김환기	2016. 05.24	중석광산 폐광 미의 무해화 및 재활용을 위한 처리방법	중석광산 폐광미 중에 함유된 유해 중금속 광물을 물리적으로 분리하여 제거하고, 무해한 비금속 광물은 고도 선별 처리를 통하여 각 광물별, 특성별로 분리하여 다시 산업원료로 재활용하도록 하는 처리 방법	간접 폐광미
42	10-04 49169 -0000	(주)서 해건설	정연규 박규홍 배범한 조경숙	2016. 05.24 / 2017. 11.30	퇴적 준설물 의 경량화에 의한 난분해성 물질의 처리시 스템 및 방법	하천, 해안 및 폐쇄성 수역의 오염 퇴적준설물의 처리 장치, 하이드로사이클론, 부상탑, 제 1,2 생물슬러리 생물반응기로 구성되며, 이를 다시 컨테이너 박스 2개를 사용하여 조립 통합함으로써 이동식 장치로 제작 개발	유사 퇴적물 생물학 적 하이드 로사이 클론

- '01년부터 '17년까지 관련 정화 처리기술은 총 42건이 등록되어 있으며, 직접 관련 기술은 8건(19%), 간접 관련 기술은 18건(43%), 유사 기술은 16건(38%)임(Figs. 3.2.4.2 & 3.2.4.3)

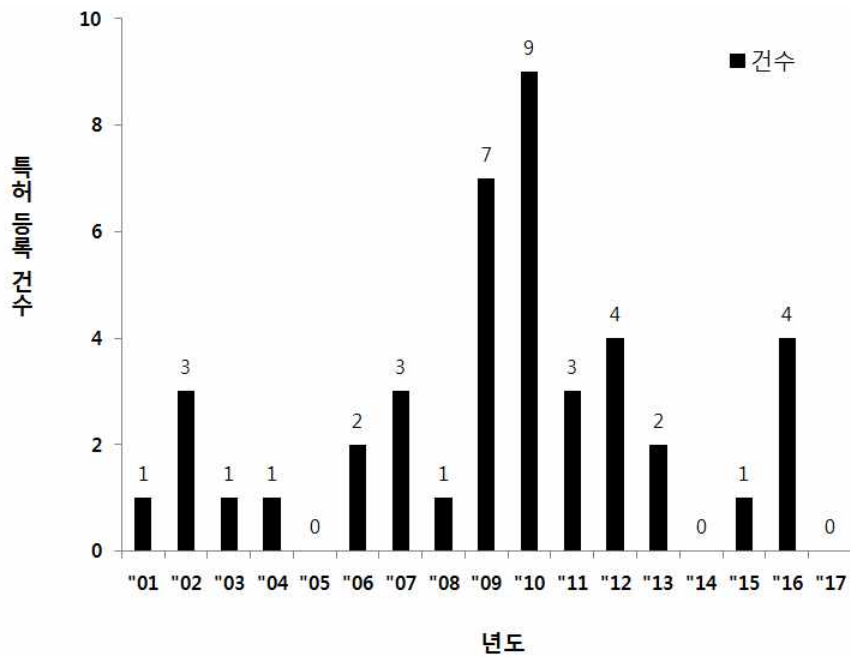


Figure 3.2.4.2. Domestic patent registration flow depending on year

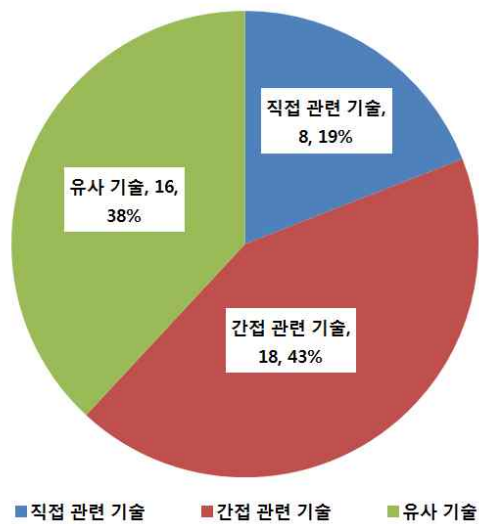


Figure 3.2.4.3. Current status of related remediation treatment technologies

- 관련 정화 처리 기술은 분야별로 물리적 처리 기술 11건(26.2%), 화학적 처리 기술 11건(26.2%), 생물학적 처리 기술 3건(7.1%), 복합적 처리 기술 12건(28.6%), 열처리 기술 1건 (2.4%), 고화·안정화 처리 기술 3건(7.1%), 전기분해 처리 기술 1건(2.4%)으로서 복합적 처리 기술이 주로 사용되고 있음(Fig. 3.2.4.4)

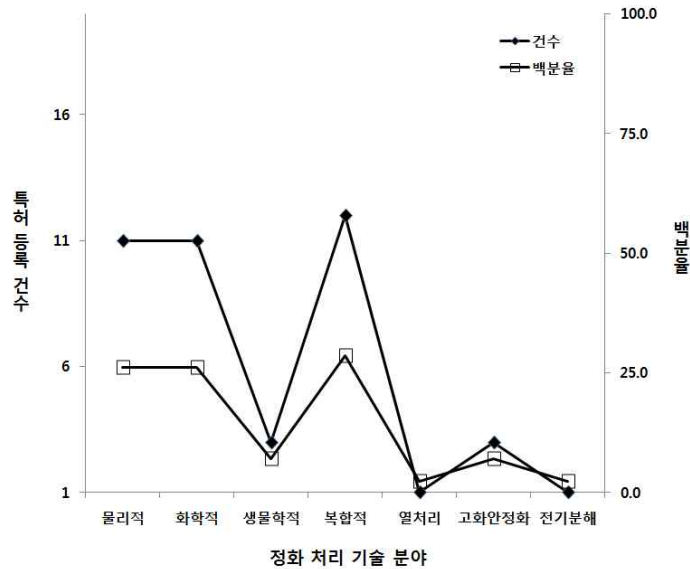


Figure 3.2.4.4. Number of patents at each remediation treatment field

(2) 국내·외 관련 기술 검토

- 물리적 분리 기술(Physical separation technology)은 처리할 대상 물질(오염물질 등)을 선택적으로 분리하는 기술로서 입자 크기(Particle size), 밀도(Density), 자성(Magnetism), 소수성(Hydrophobic surface properties) 등 물질의 기본 특성을 이용하여 분리하는 기술임(Dermont et al., 2008)

- 분리 시 일반적으로 용매(용수 또는 화학적 첨가제 등)를 사용하며, 처리과정에서 발생하는 폐액은 별도로 처리가 필요하며, 육상 오염토양 정화 시 발생 폐액을 처리한 다음 공정수로 다시 사용하고 있음

- 상용 기술에서는 스크린(Screening), 진동 스크린(Vibrating screen), 중력 침강(Gravity concentration), 사이클론(Cyclone), 수력 사이클론(Hydrocyclone), 부상분리(Forth flotation), 자력 분리(Magnetic separation), 전기 분리(Electrostatic separation) 등의 장치가 주로 사용되고 있음



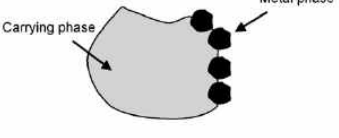

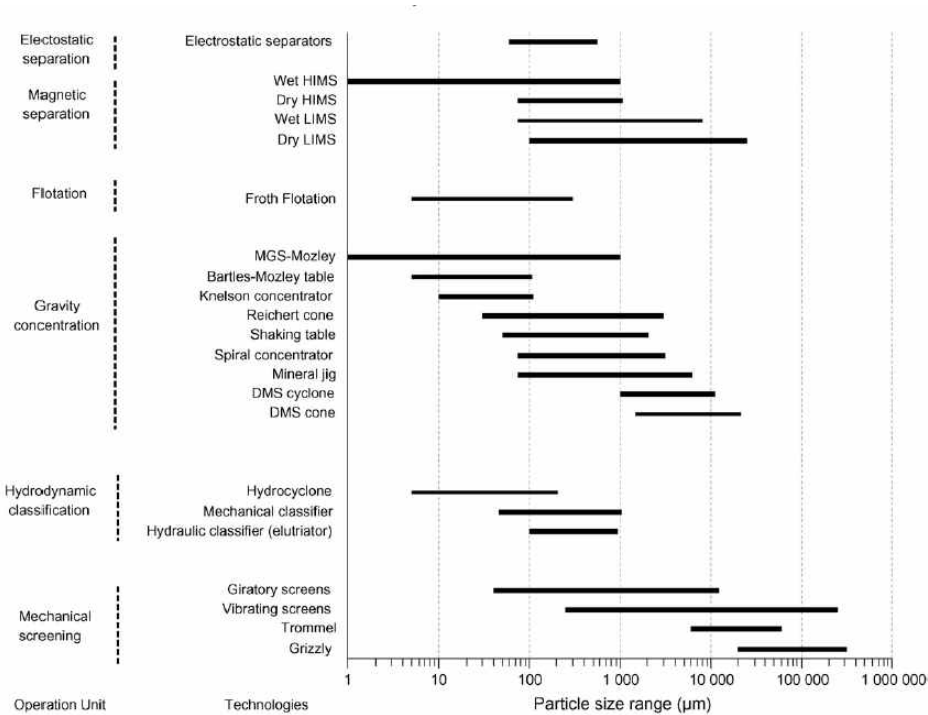
<p>(a)</p> 	<p>Metal phase included in volume</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is very low • Density depends primarily to minerals of carrying phase • Surface properties are constant but depend to carrying phase • Physical separation is very difficult or impossible • Crushing is required
<p>(b)</p> 	<p>Metal phase associated</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is medium • Density depends to minerals of metal phase and carrying phase • Surface properties are not constant • Physical separation can be applicable (gravity concentration)
<p>(c)</p> 	<p>Metal phase weakly bounded on surface</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is medium • Physical separation can be applicable if metal phase particles are liberated by e.g., attrition scrubbing
<p>(d)</p> 	<p>Metal phase liberated or free</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is very high • Density depends only to minerals of metal phase • Surface properties are constant • Physical separation is applicable (e.g., gravity concentration, froth flotation)

Figure 3.2.4.5. Various type of heavy metal bonding

- 물리적 분리 시 입자 형태 또는 표면 흡착 형태의 중금속 또는 오염물질을 선택적으로 분리할 수 있음
- 물리적 분리 기술을 적용할 때의 영향 인자는 입경 분포, 입자형태, 점토질/수분/휴믹(Humic) 성분 함량, 비중, 중금속 오염도 및 함량, 자성 특성, 입자표면의 소수성 등임
- 물리적 분리에서 입경 분포가 가장 중요한 제한점이며, 아래 상태를 고려하여 적용 기술을 최적화 하여야 함
 - 오염물질(중금속)이 퇴적물 입자에 강하게 결합(결합상태: 잔류상태 등)
 - 오염된 부분(중금속)이 매질(퇴적물)과 비중 차이가 작을 경우
 - 중금속의 화학적 결합 형태가 다양할 경우
 - 모든 입경분포에 중금속이 존재할 경우
 - Silt, clay 함량이 30-50% 이상일 경우
 - 퇴적물에 Humic 성분 함량이 많을 경우

- 퇴적물에 점성이 큰 유기화합물 함량이 많을 경우



DMS= Dense media separation; HIMS= High intensity magnetic separation; LIMS= Low intensity magnetic separation; MGS= Multi gravity separator

Figure 3.2.4.6. Feasibility of particle separation depending on facilities

- 습식 분리의 경우 주로 원심력을 이용하는 하이드로 사이클론(Hydro-cyclones)과 기계식 분리장치(Mechanical classifiers)를 사용함
- 최근 미세입자 분리 시 5-20 µm 범위에서 적용 가능한 사이클론(건식) 또는 하이드로 사이클론(습식) 상용 기술이 사용됨
- 부상 분리는 주로 20-63 µm 범위에서 사용되며, 하이드로 사이클론 또는 비중 분리 장치는 주로 63-2,000 µm 범위에서 사용됨
- 비중 분리 시 영향 인자는 밀도, 입자 크기, 형태, 무게 순서임
- 부상 분리는 유기 오염물질 등 오염물을 함유하는 입자에 기포를 결합시켜서 부상시키는 처리 기술로서 유기 오염물질에 효과적이며, 비록 사용 빈도는 낮지만 중금속 중 Cd,

Cu, Pb, Zn 분리에서도 효과적일 수 있음

- 자력 분리(Magnetic separation)는 물질의 자화도(Magnetic susceptibility) 차이에 따라 Fe 등 강자성체(Ferro magnetism)뿐만 아니라 Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 등 중금속을 선택적으로 분리시킬 수 있음

- 자력 분리 처리 기술은 유기물질 분리는 극히 제한되며, 주로 강자성체에 효과적이며, 상자성체(Paramagnetic materials) 또는 유기-금속 물질(Organo-metallic materials) 분리는 대상 물질의 물성과 처리 조건에 따라 선택적으로 적용할 수 있음

- 정화 현장에서 적용되는 상용 물리적 분리 처리 기술의 흐름은 아래와 같음

- 1차: mechanical screening - oversized materials(협잡물, 자갈 등)
- 2차: hydroclassification - 처리 대상별 입경 분리(sand, silt, clay 등)
- 3차: gravity concentration - 1차/2차 분리 후 sand 분리
- 4차: fine fraction - silt, clay 분리(처리할 대상)
- 5차: 분리 후 잔재물(residuals) 분리

- 물리적 분리 처리에서 주로 centrifugation, flocculation, hydrocyclones, screening, sedimentation 등이 사용됨

- (하이드로)사이클론(Hydrocyclone)은 중력($F = mg$, $g=9.8 \text{ m/sec}^2$ (중력 가속도))과 원심력($F = mr\omega^2 = mv^2/r$)을 기초로 원심력으로 중력 가속도를 제어함($F = mv^2/r = mg$ 이므로 $g = v^2/r$ (g force))

• 장점: 유기 오염물질/중금속 동시 처리 가능, 후단 처리 대상 오염물질 부피 감량, 저가로 처리 후 재이용 가능, 분리된 중금속 처리 필요, 쉽게 모듈화로 현장 설치 가능, 비교적 정착된 기술임

• 단점: 많은 장비/공간 필요, 처리 물량이 증가할수록 비용 대비 효과 상승(cost effective), 운전 시 주입 압력의 정밀 제어가 필요, 발생 폐액/잔류 고형물 처리 필요

- 화학적 세척 처리 기술(Chemical washing/extraction technology; Mulligan et al., 2001a)는 화학 첨가제(산/염기, 계면활성제, 킬레이트제, 염, 산화/환원제 등)를 사용하여 중금속(오염물질)을 매질(퇴적물 등)로부터 수용액 중으로 용출시켜 분리/제거하는 기술로 주로 사용되는 용매는 아래와 같음

- acids: 이온교환, 용해, 분리
- salts / high-concentration chloride solutions: 낮은 pH 조건에서 acid leaching,

metal-chloro-complexs

- Chelating agents(EDTA 등): Pb, Cd, Cu, Zn에 유효
 - Surfactants: 극성 오염물질
 - 산화/환원제
- 일반적인 산 용출(acid extraction)은 낮은 pH 조건(pH<2)에서 H⁺ 첨가 시 금속 양이온 탈착 용이(금속 석출)하므로 pH가 처리에 중요한 요소임. 그러나 해상 처리를 상정할 경우, 산 용출은 사전 pH 조정이 필수적이며, 처리 후 중화 공정이 요구되며, 처리 수 해상 방류 시 환경 영향에 대한 우려의 문제가 발생할 수 있으므로 지양하여야 함
- 계면활성제(Surfactant)는 주로 유기 오염물질에 유효하며, Ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA) 사용 시 중금속 제거에 효과적인 것으로 보고됨
- 산화/환원제는 중금속 또는 오염물질을 쉽게 용해할 수 있는 형태로 전환시킬 수 있음
- 화학적 세척 처리의 특성은 아래와 같음
- 장점: 흡착 형태 금속(오염물질) 처리에 용이, 금속 화합물을 불용성 형태로 석출시킴, 미세 입자 처리 가능, 추출된 금속을 다양한 방법으로 회수 가능
 - 단점: 화학 첨가제 사용(처리 비용 상승), 처리 산물 재이용에 제한(생물 영향 검토 필요), 미세입자, 잔류 슬러지에 독성 화학물질 잔류 시 재활용 제한(최종 처리 필요), 특정 화학물질 포함 발생 폐액/처리 재이용 등 문제, 금속(특정 오염물질) 농축 슬러지 처리 곤란
- 일반적인 정화 처리 과정에서는 처리 대상 물질을 오염도 및 특성 별로 분리한 다음 적합한 처리 기술을 적용함
- 대상 물질은 균일하지 않은 상태일 경우가 대부분 이므로, 입자 크기, 밀도, 함수량, 유기물 함량 등 특성에 따라 적합한 처리 기술을 적용할 필요가 있음(예: sequential extraction technologies)

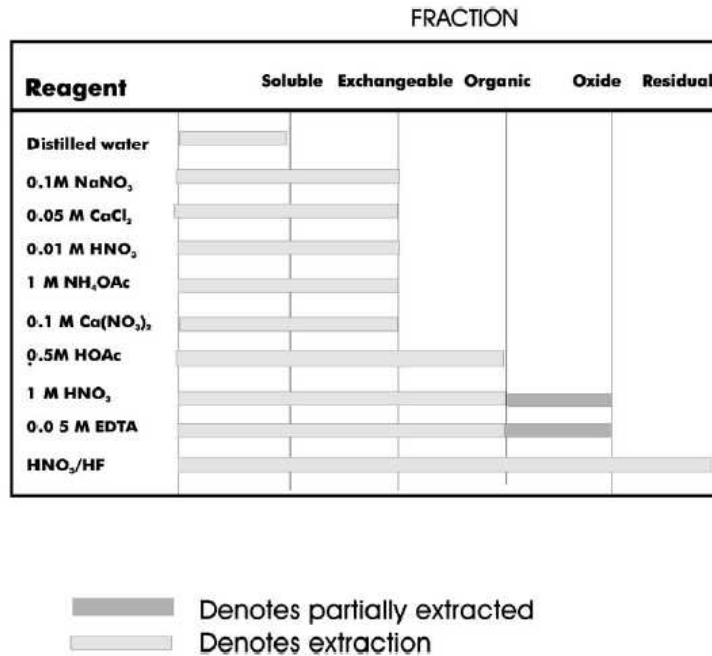


Figure 3.2.4.7. Applicability of chemicals as a solvent at each heavy metal bonding

- 퇴적물(망간단괴 등 포함)의 경우, 중금속 결합 형태(Hong et al., 1983)는 아래와 같음
 - ※ absorbed fraction: distilled water extraction
 - reducible fraction: hydroxylamine hydrochloride in acetic acid
 - oxidizable fraction: hydrogen peroxide
 - residual fraction: hydrofluoric acid nitric acid
- 정화 처리 과정에서 첨가제는 오염물질의 상태에 따라 제한될 수 있으며, 모래(sand) 함량에 따라 첨가제(reagent/ complex reagent)의 처리 효율이 차이남
- 정화 처리 과정에서 대상 오염물질 및 적용하는 처리 기술을 고려하여 필요한 공정수 (물(tap water) 등)를 선택적으로 사용하여야 함
- 전처리 시 협잡물(debris) 제거 및 탈수는 스크린(screening), 탈수기 등을 사용하며, 일반적으로 퇴적물/준설물질은 함수율($\geq 50\%$)이 높으며, 오염도 저감 등 처리를 위해서는 탈수 처리가 필요(함수율 $\leq 40\%$)한 경우가 많음
- 화학적 세척 처리 과정에서 중금속을 용해/용출시킬 경우, 중금속의 이동성과 용해성에 의해 환경에 영향을 미칠 수 있으며, 자연 환경에서 쉽게 분해되지 않는 특성이 있으므로 세심한 주의가 필요함

- 화학적 세척 처리 과정에서 주로 사용하는 용매(Mulligan et al., 2001b)는 아래와 같음
 - exchangeable fraction: ammonium acetate, barium chloride, magnesium chloride (pH 7.0)
 - carbonate phase: sodium acetate (with acetic acid, pH 5.0)
 - reducible phase: hydroxylamine hydrochloride (with acetic acid, pH 2.0)
 - organic matter/solubilize sulfides: hydrogen peroxide (in nitric acid, hot temp.)
 - washing/extraction:
 - sulfuric acid, hydrochloric acid (pH < 2)
 - organic acids including acetic and citric acid (pH ≤ 4)
 - chelating agents: EDTA, 등

나. 정화 기술 기초 실험 1

(1) 선광 잔재물 발생량 기초 검토

- 정화 처리 대상인 심해 채광 선광 잔재물의 발생 과정과 발생량을 다음과 같이 산정함
 연간 생산량: 망간 단괴 3,000,000 t/y, 열수광상 300,000 t/y

평균 양광량: 342 t/h(24hrs), 34 t/h(24 hrs) (복수 지점에서 복수의 채광기를 사용하여 양광함을 상정)

선광 후 폐기물 발생량(추정값): 망간 단괴는 현재 선광 입경 하한이 결정되지 않은 상태로서, 만약 하한이 8 μm 면 약 1.5%가 해당하며, 하한이 20 μm 면 약 8%가 해당되므로 폐기물 발생량은 각각 5 t/h - 27 t/h로 추정됨. 또한 열수광상의 경우 약 85%에 해당하므로 29 t/h임

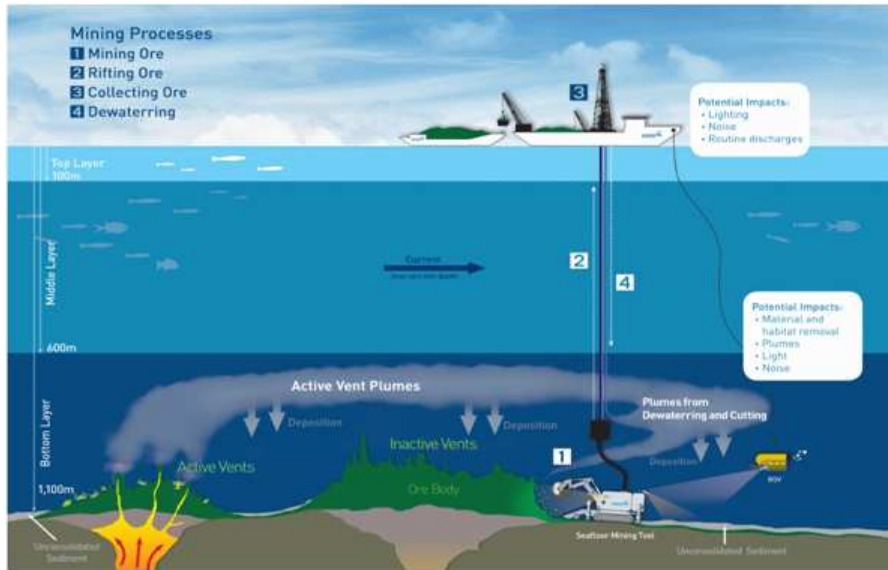


Figure 3.2.4.8. Flow of deep-sea mining (Chi, S.B. et al., 2018)

(2) 선광 잔재물 정화 처리 기술 개발의 기본 개념

- 선광 후 폐기물(잔류물) 즉, 정화 처리 대상 물질은 망간 단괴 및 열수광상 각각 5 t/h - 27 t/h, 29 t/h이므로 정화 처리 시스템의 처리 용량은 발생하는 각각의 용량에 대응하도록 개발하는 것이 요구됨
- 그러나 현재 채광 선박의 개념설계(모형 포함)만 되어있으며, 채광, 양광 후 선상에서 적용될 선광 공정의 연구·개발이 진행 중에 있으므로 정화 처리 대상 물질에 대한 기본적인 사항이 결정된 바 없음
- 망간 단괴와 열수광상은 대상 물질의 특성과 발생량 등이 현격하게 다르므로 적용할 정화 처리 기술도 각각의 대상 물질에 따라 별도로 개발할 필요가 있음
- 대상물질의 입자 크기 범위, 함수율 등 물성과 오염도 특성에 따라 가장 적합한 정화 처리 기술을 개발하여야 하며, 특히 대상물질에 액상이 포함되는지 여부에 따라 적용하는 처리 기술뿐만 아니라, 반응기(Reactor) 등 설비 자체가 다르므로 향후 세심한 주의가 필요함
- 또한 본 연구는 선광 잔재물에 대한 정화 처리 기술을 개발하는 것이 목적인데, 채광, 양광 직후 선광 공정 전에 고액 분리 공정이 필요할 경우, 이 때 발생하는 액상은 비록 선광 잔재물이 아니지만, 정화 처리 대상이 되는지 여부에 대한 의사결정도 필요함
- 그러므로 선광 잔재물 정화 처리 기술 개발을 위해서는 대상 물질이 액상을 포함하는

지 여부, 해양환경에 유해한지 여부, 해양에서 처분에 적합한지 여부 등에 따라서 역시 세심한 의사결정을 통하여 후보 정화 기술 도출이 필요함

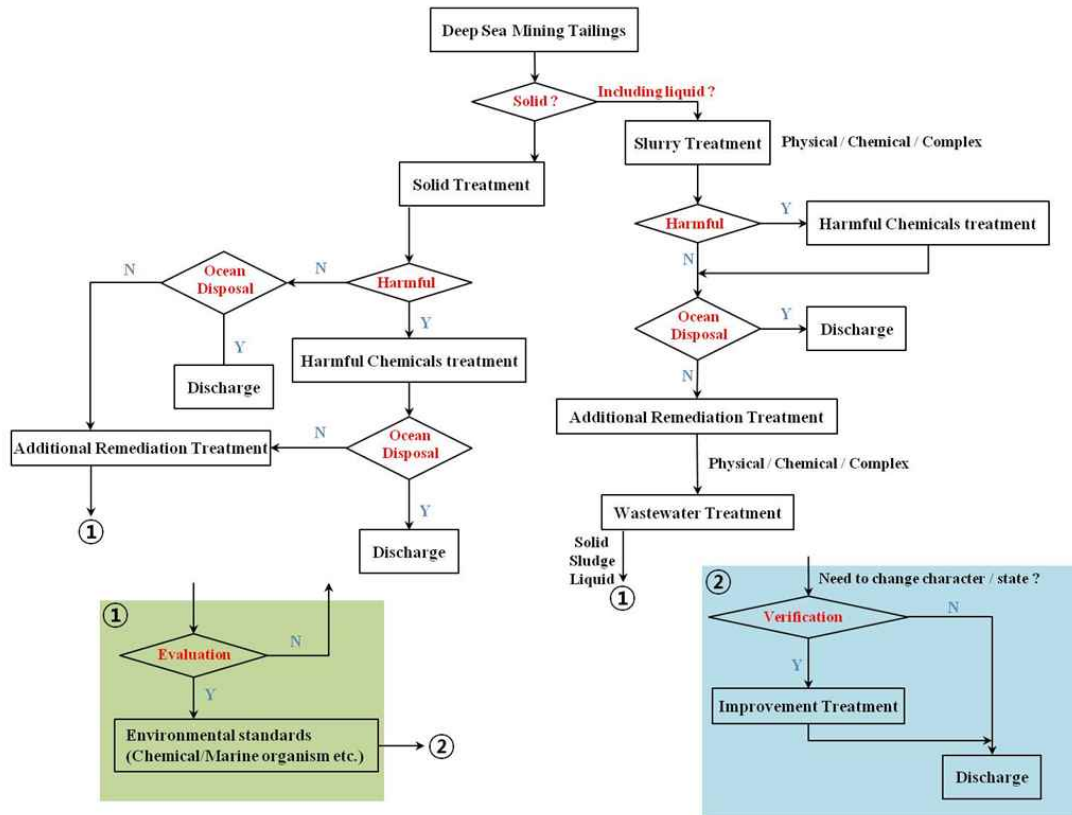


Figure 3.2.4.9. Concept of development plan for the remediation of deep-sea mine tailings

(3) 선광 잔재물 정화 처리 기술 개발에 사용할 시료 준비

- 당해 연도에는 태평양 심해 시험 채광한 망간 단괴 약 40 kg을 확보하여, 1단계 연구 사업 기간(3년) 동안 사용할 시료를 총 3개 입경별로 각각 준비하였음
- 시료 준비는 망간 단괴를 조 크러셔(Jaw crusher)를 이용하여 1차 파·분쇄한 다음 볼 밀(ball mill)을 사용하여 2차 분쇄함. 분쇄된 물질을 자동 체질기와 20 μm 및 63 μm 체(Sieve)를 사용하여 63 μm 이상, 20 - 63 μm 그리고 20 μm 이하 총 3개 입경별로 각각 분리하였음
- 1회 분리 후, 20 μm 이상 입자들을 다시 볼 밀을 실시한 다음 자동 체질기와 체를 사용하여 다시 분리하였으며, 이 과정을 5 - 7회 반복하였음(약 4.5개월)

- 각 입경별로 준비한 시료는 63 μm 은 1.69 kg이며, 20 - 63 μm 는 37.9 kg이고 20 μm 이하는 408.8 g로서 20 μm 이하 시료를 확보하는데 상당한 시간이 소요됨

(4) 시료의 기초 물성 시험

- 선광 잔재물 정화 기술 개발을 위한 시료(이하 “시료”라 함)를 평가하기 위하여 기초 물성을 다음과 같이 시험하였음

각 입경별 시료를 칭량(5 g씩 나누어서 50 g)하여 준비한 다음, 250 ml 용량 비이커에 초순수 140 ml를 각각 담음

상온에서 각 입경별 시료 5 g을 천천히 첨가한 직후 물성을 관찰한 다음 약 335 rpm으로 5분간 교반 상태를 유지

기초 물성을 관찰 후 교반기를 정지한 다음 다시 물성을 관찰함

교반기를 다시 가동한 다음 초순수 50 ml를 첨가하고 그 다음 각 입경별 시료 5 g을 다시 첨가함

정상 교반 상태에서 물성을 관찰한 다음 교반기를 끈 상태로 30분간 방치한 후 물성을 최종 관찰함

일반적으로 오염물질 정화 현장에서 고상을 포함하는 경우, 반응기 내부의 고상과 액상의 비율이 약 1:10 - 20이므로 본 실험에서는 총 초순수 190 ml와 총 시료 10 g을 사용하였음

- 시험 결과는 아래와 같음

63 μm 이상:

경과시간(분)	물성 관찰 결과
0	시료 투입 직후 일부는 침전, 일부는 부유 상태
5	층 분리 및 플라스크 벽에 점착 현상 없으며, 일부는 침전 상태
10	층 분리 현상 없는 혼합 상태
15	시료의 상당량이 침전된 상태
45	15분 물성 관찰 결과와 유사하며 고액 분리 현상 관찰되지 않았음

20 - 63 μm :

경과시간(분)	물성 관찰 결과
0	시료 투입 직후 일부는 침전, 일부는 부유 상태
5	층 분리 및 플라스크 벽에 점착 현상 없으며, 일부는 침전 상태
10	층 분리 현상 없는 혼합 상태
15	시료의 상당량이 침전된 상태
45	15분 물성 관찰 결과와 유사하며 고액 분리 현상 관찰되지 않았음

20 μm 이하:

경과시간(분)	물성 관찰 결과
0	시료 투입 직후 일부는 침전, 일부는 부유 상태
5	층 분리 및 플라스크 벽에 점착 현상 없으며, 일부는 침전 상태
10	층 분리 현상 없는 혼합 상태
15	시료의 상당량이 침전된 상태
45	15분 물성 관찰 결과와 유사하며 고액 분리 현상 관찰되지 않았음

각 시험에서 층 분리 또는 플라스크 벽에 점착 등의 현상은 발생하지 않았으며, 시료를 투입한 직후 교반 상태임에도 상당량이 침전되는 현상이 관찰됨

또한 교반기를 정지한 상태로 30분간 정지한 다음에도 고상과 액상의 층 분리 또는 상등수 발생이 관찰되지 않았으며, 현탁액과 유사한 상태로 관찰됨

- 시험결과 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

시료 투입 직후, 일부는 침전되는 특성이 관찰된 결과로부터 반응기 설계 시 교반기는 한 개의 동축에 복수로 설치가 필요하며, 상부 교반기는 혼합, 하부 교반기는 침전 방지 및 상향류 발생이 가능하도록 할 필요가 있음

초순수와 시료의 혼합과정에서 플라스크에 점착되는 현상은 발생하지 않았기 때문에 반응기의 소재 선택에는 제한이 없을 것으로 판단됨

완전혼합 상태에서 교반기를 정지 후 30분간 정지한 다음 관찰 결과 상등액 또는 층 분리가 발생하지 않았으므로 자연 침강 시 고액분리가 불가능함



Figure 3.2.4.10. 30 min. after stop stirring ($>63 \mu\text{m}$, $20-63 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$)



Figure 3.2.4.11. 30 min. after stop stirring ($> 63 \mu\text{m}$, $20\text{-}63 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$)

- 시료의 농도에 따른 특성 평가를 다음과 같이 실시하였음
- 각 입경별로 Blank(초순수 50 ml)와 농도(10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)별로 검액을 만든 후 교반자 및 교반기를 사용하여 교반하여 완전혼합 상태에서 관찰함
- 시험 결과는 아래와 같음

63 μm 이상:

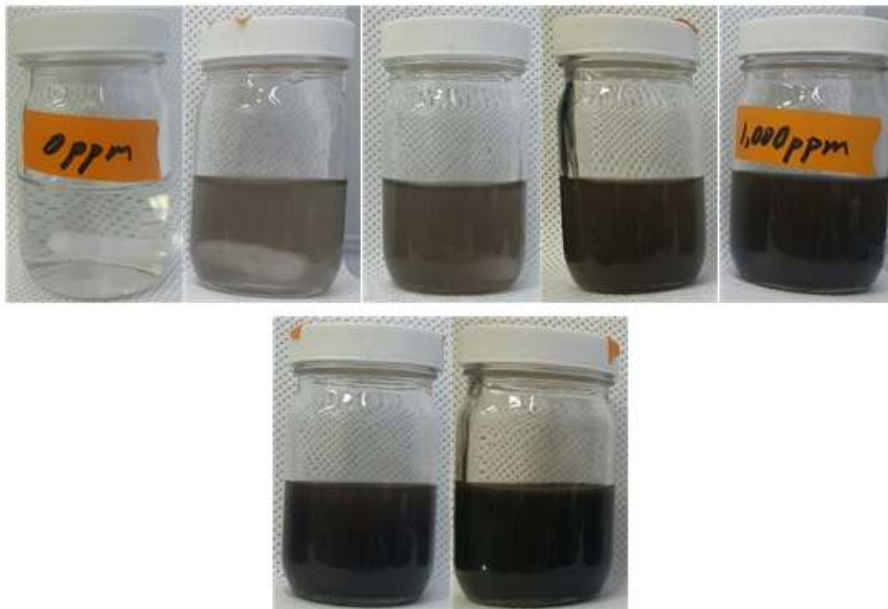


Figure 3.2.4.12. Change of color depending on concentration of particle, higher than $63 \mu\text{m}$ (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

20 - 63 μm :

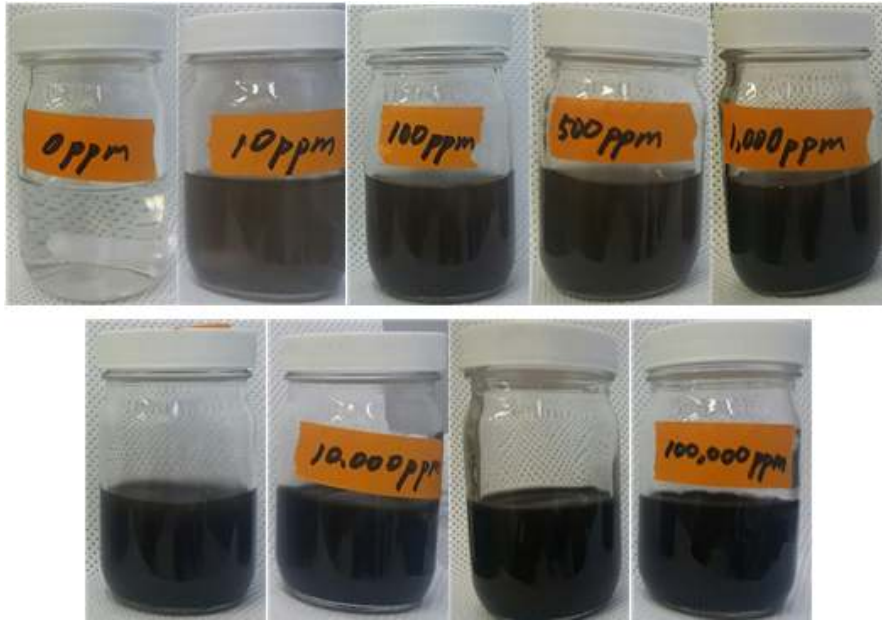


Figure 3.2.4.13. Change of color depending on concentration of particle, 20-63 μm (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

20 μm 이하:

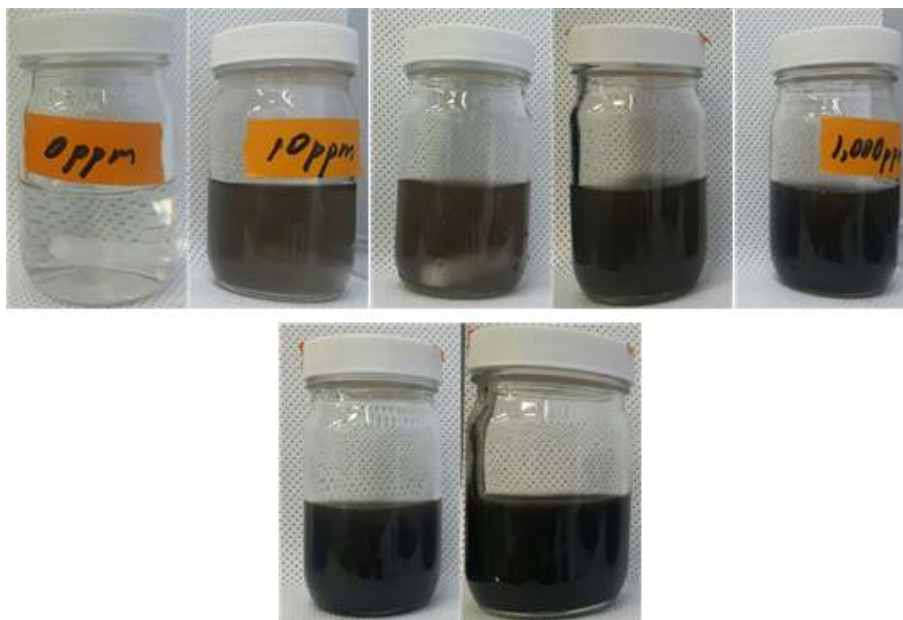


Figure 3.2.4.14. Change of color depending on concentration of particle, less than 20 μm (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

- 시험결과 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

시험결과 시료 농도 0 mg/l부터 1,000 mg/l까지는 농도에 차이에 따른 색상 변화가 뚜렷하여 구분이 용이하나 농도 5,000 mg/l 부터는 색상 변화 등을 육안 관찰하기가 극히 제한됨

즉 용액 1 l에 함유된 시료가 1 g 이상에서는 육안 관찰이 제한되므로 일반적인 처리 조건인 고액비 1:10 - 20 즉, 고형물 농도 50 - 100 g/l에서는 정화 처리 과정에서 반응기 내의 침전 현상이 발생하지 않도록 제어하여야 하며, 반응기 설계 과정에서 Dead space 가 생기지 않도록 세심한 주의가 필요함

또한 본 시료와 물성이 비슷한 실 해역 퇴적물 정화 시 고액비가 1:3인 Slurry 상태(예시: 반응물 총량이 1 L인 경우, 고상 250 g, 액상 750 ml)에서 처리하여 유기물 제거율 80-90%, 중금속 제거율 40-60%가 보고(김영기 외, 2016)된 바 있음

해상 처리를 상정할 경우, 고액비가 낮을수록 발생하는 폐액의 양을 절감시킬 수 있으므로 가능한 한 고액비가 낮은 조건에서 운전이 가능한 정화 처리 기술을 개발할 필요가 있음

그러므로 상기 결과로부터 시료를 사용, 정화 처리 기술을 개발할 경우 고액비 1:3 또는 가능한 한 낮은 고액비 조건에서 실시할 필요가 있음

(5) 시료의 주요 구성 성분 평가

- 각 입경별 시료의 주요 구성 성분은 X선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer; XRF)(Shimadzu, XRF-1800, Japan)를 사용하여 분석한 결과를 평가하였음

각 입경별 시료의 XRF 분석결과는 다음과 같음

Table 3.2.4.2. Main composition of sample determined by XRF

Element	smaller than	20-63 μm	larger than	Nodule (Ref.)*
	20 μm	Content (%)		
Mn	27.1	30.5	28.1	27.0
Si	13.2	10.3	11.4	
Fe	8.66	5.57	6.91	8.00
Na	3.00	3.59	3.53	
Al	4.04	3.07	4.11	
Ni	2.80	2.96	3.53	1.40
Ca	3.06	2.71	3.32	
Mg	3.00	2.65	3.61	
Cu	1.98	2.59	2.61	1.30
Cl	2.03	2.01	1.68	
K	1.76	1.85	2.05	
Ti	0.581	0.475	0.415	
Co	0.375	0.399	-	0.20
Zn	0.296	0.348	-	
P	0.391	0.302	0.363	
S	0.259	0.264	0.317	
Ba	0.509	-	-	
Sum	73.0	69.5	71.9	37.9

* Chi, S.B. et al., 2018

각 입경별 시료의 주요 구성 성분은 Mn, Si, Fe, Al, Na 등 5가지 원소이며, 유해 중금속은 Ni, Cu, Zn이 각각 2.8%, 1.98%, 0.296%로 나타남

각 입경별 시료의 주요 성분 구성 비율은 유사하며, 각 성분별로 약간의 차이가 나타남

(6) 시료의 물질 구조 평가

- 각 입경별 시료의 물질 구조 평가는 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope; SEM)(Hitachi, S-2400, Japan)을 사용하여 분석한 결과를 평가하였음

각 입경별 시료의 SEM 분석결과는 다음과 같음

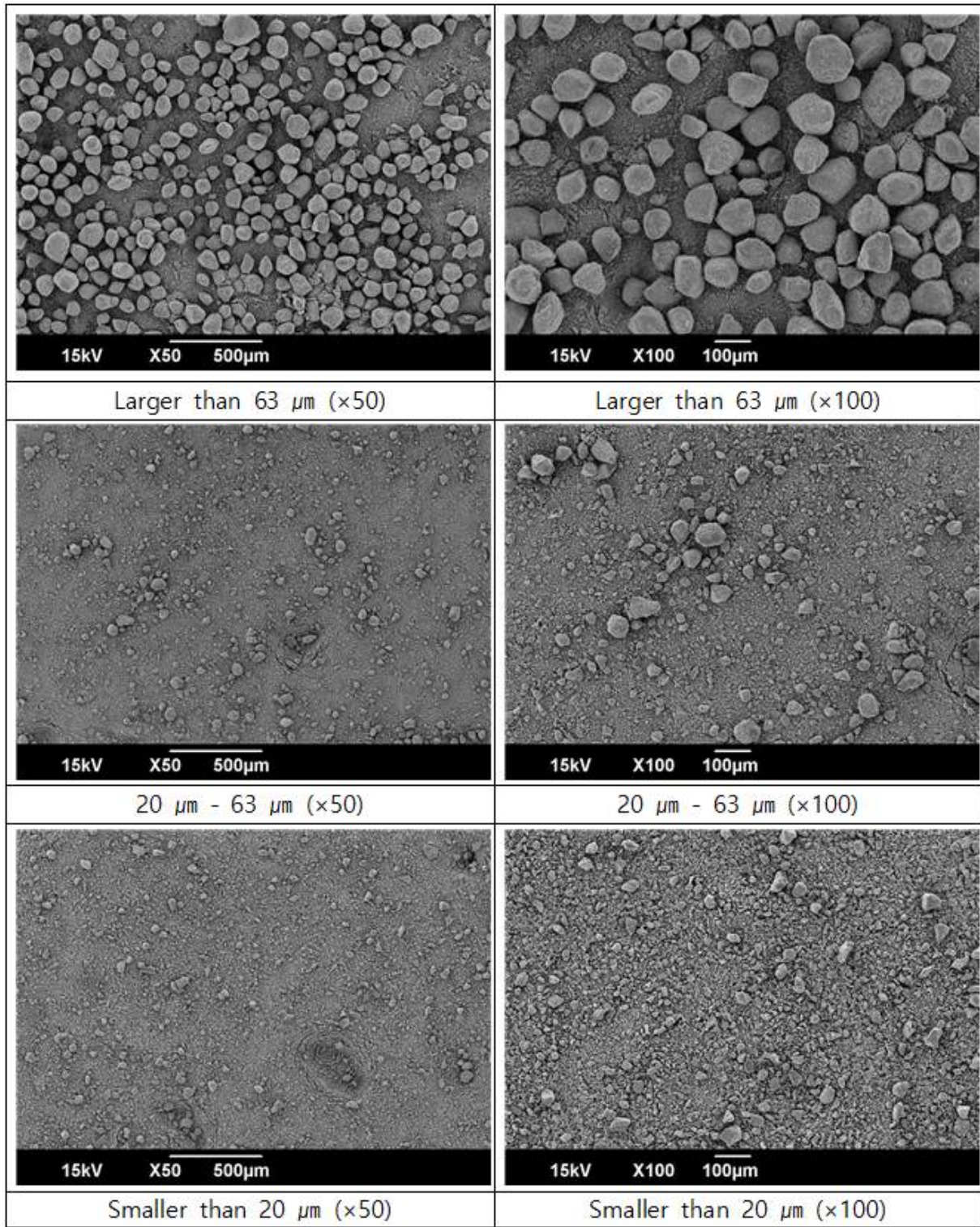


Figure 3.2.4.15. Material structure of sample depending on particle size

63 μm 이상 시료는 다량의 조립질이 소량의 세립질과 혼합된 상태로서 입자 사이의 간격이 일정하지 않고, 공극이 많으므로 물질의 구성 조직이 치밀하지 않은 것으로 판단됨

23 - 63 μm 시료 및 20 μm 이하 시료는 대부분 세립질과 일부 조립질이 혼합된 상태로 나타나지만, 입자 사이의 간격이 비교적 일정하고, 공극이 작으므로 63 μm 이상 시료에 비하여 보다 물질의 구성 조직이 치밀한 것으로 판단됨

- SEM 분석결과를 기초로 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

63 μm 이상의 시료를 정화 처리할 경우, 물리적 분리, 탈착 또는 화학적 세척, 용출이 용이할 것으로 판단됨

그러나 23 - 63 μm 시료 및 20 μm 이하 시료의 경우에는, 물질의 치밀한 조직 구성 때문에 물리적 또는 화학적 처리가 다소 어려울 것으로 판단됨

(7) 시료의 유기물 함량 평가

- 각 입경별 시료의 유기물 함량은 총 탄소(Total carbon; TC)와 총 유기탄소(Total organic carbon; TOC)를 분석하여 결과를 평가하였음

- TC는 원소분석기(Elemental analyzer)(Elementar, Vario macro/micro, Germany)와 열전도 검출기(Thermo-conductivity detector)를 사용하여 분석하였음

- TOC는 TOC 분석기(Shimadzu, TOC-Vcph, Japan)를 사용하여 분석하였음

각 입경별 시료의 TC 및 TOC 분석결과는 다음과 같음

Table 3.2.4.3. Content of total carbon and total organic carbon

Specification	TC (%)	TOC (%)
larger than 63 μm	0.36	0.33
20 - 63 μm	0.34	0.33
smaller than 20 μm	0.34	0.33

각 입경별로 총 유기탄소 함량은 큰 차이는 없었으며, 각각 0.33%로 나타남

- TC 및 TOC 분석결과를 기초로 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

각 입경별 시료의 총 유기탄소 함량은 0.33%이므로 시료는 대부분 무기물로 구성된 것으로 판단됨

또한 시료의 유기탄소 함량이 매우 낮기 때문에 유기오염물질 정화 처리를 한다고 하더라도

라도 대상 물질이 제한되므로 저감/처리에 대한 비용 대비 효과가 매우 낮을 것이기 때문에 유기오염물질 정화 처리가 필요하지 않을 것으로 판단됨

(8) 시료의 중금속 오염도 평가

- 각 입경별로 준비한 시료를 주관 연구팀에서 분석한 중금속 자료를 기초로 중금속 오염도를 평가하였음

각 입경별 중금속 오염도는 다음과 같음

Table 3.2.4.3. Content of total carbon and total organic carbon

Specification	Al wt%	Fe wt%	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
>63 μm	1.89	3.13	8.62	15,004	13,606	1,578	43.3	24.3	247
20 - 63 μm	2.38	4.17	7.85	15,131	12,932	1,462	55.3	18.0	254
< 20 μm	2.72	5.53	12.4	13,471	10,993	1,238	65.5	15.9	333

중금속 중 Hg는 습시료를 분석하는 방법의 차이로 본 분석에서 제외하였으며, 유해 중금속은 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb으로 총 7개 원소임

망간 단괴는 오랜 시간동안 자연적 기원에 의해 생성되어, 퇴적층에 포함된 상태로 존재하거나, 심해저 퇴적층 표층에 존재하는 물질로서 넓은 의미에서 퇴적물에 포함됨

그러므로 시료의 중금속 오염도는 현행 퇴적물 정화·복원 기준(해양수산부, 2018)에 따라 평가하였음

상기 기준(이하 “기준”이라함)은 다음과 같음

Table 3.2.4.4. Domestic environmental standards for marine sediment remediation

Environmental standard	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
Level 1	80	23	24	200	9.0	0.68	50
Level 2	370	52	108	410	41.6	4.21	220

Cr은 기준 중 Level 1 미만으로 오염도가 해양환경에 미치는 영향이 비교적 작은 것으로 판단됨

Cr을 제외한 나머지 모든 중금속은 기준 중 Level 2를 초과함

As, Pb는 각 입경별로 Level 2를 각각 1.04-1.57배, 1.12-1.51배 초과하는 것으로 나타남
현행 퇴적물 정화·복원 판단 기준은 유해화학물질 정화·복원 지수(Clean-up index for harmful chemicals; CIHC) 2이상인 경우에 해당함(모든 항목들의 평가 값(예: Level 2의 1.5배면 1.5임)의 총합계가 2이상인 경우)

그러므로 As와 Pb는 비록 Level 2를 초과하였으나, 단일 항목으로는 해양환경에 미치는 영향은 분명히 있으나, 오염도 자체는 그리 높지 않은 상태임

그러나 Level 2 대비 각 입경별로 Ni은 259-289배, Cu는 102-126배, Cd은 3.19-5.76배, Zn은 3.02-3.85배를 초과하는 상태로 해양환경에 미치는 영향이 매우 높은 것으로 판단됨
앞에서 기술한 XRF 결과에서 검출된 유해 중금속은 Ni, Cu, Zn 3가지로 나타났으나, 실제 중금속 분석결과 Cr, As, Cd, Pb이 검출되었음

두 가지 분석 결과의 차이는 Ni, Cu, Zn의 함량이 Cr, As, Cd, Pb의 함량보다 최소 수 100배 내지 수 1,000배 이상 높기 때문에 함량이 높은 중금속 성분만이 XRF 분석에서 검출된 것으로 판단됨

- 시험결과 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

중금속 오염도 평가 결과로부터 정화 처리 대상 물질의 우선순위를 다음과 같이 선정함

우선 정화 처리 대상 물질은 오염도에 따라서 Ni, Cu, Cd, Zn 순서로 총 4개임

차 순위 정화 처리 대상 물질은 역시 오염도에 따라서 As, Pb 순서로 총 2개임

상기 평가 결과에 따라, 우선 정화 처리 대상 물질과 차 순위 정화 처리 대상 물질로 구분하여 실제 정화 처리 기술 개발에 반영할 필요가 있음

(9) 자력선별 기술

(가) 선광잔류물 입자의 물리화학적 특성 파악

① 망간단괴의 채광단계에서 발생하는 입자의 입자크기별 물리, 화학적 특성 분석

- 망간단괴 파쇄, 분쇄, 분리를 통한 입자크기별(20 μm 이하, 20-63 μm , 63-2000 μm) 시료 확보

- 약 3000G의 영구자석을 이용하여 자력으로 분리가능 한 입자(MSP) 획득

- 비파괴분석을 이용한 각 시료의 물리, 화학적 특성 분석

② 망간단괴 입자의 주성분 분석 결과

- 금속원소 중 주성분 원소는 망간, 철, 규소, 구리, 알루미늄, 니켈 등으로 나타남 (>2%)

- 1% 이상의 원소는 모두 15개로 나타남
- 분석된 망간단계의 주 광물은 철과 망간이 주성분이며 수소기원의(hydrogenic) 버다나이트일 것으로 예측됨

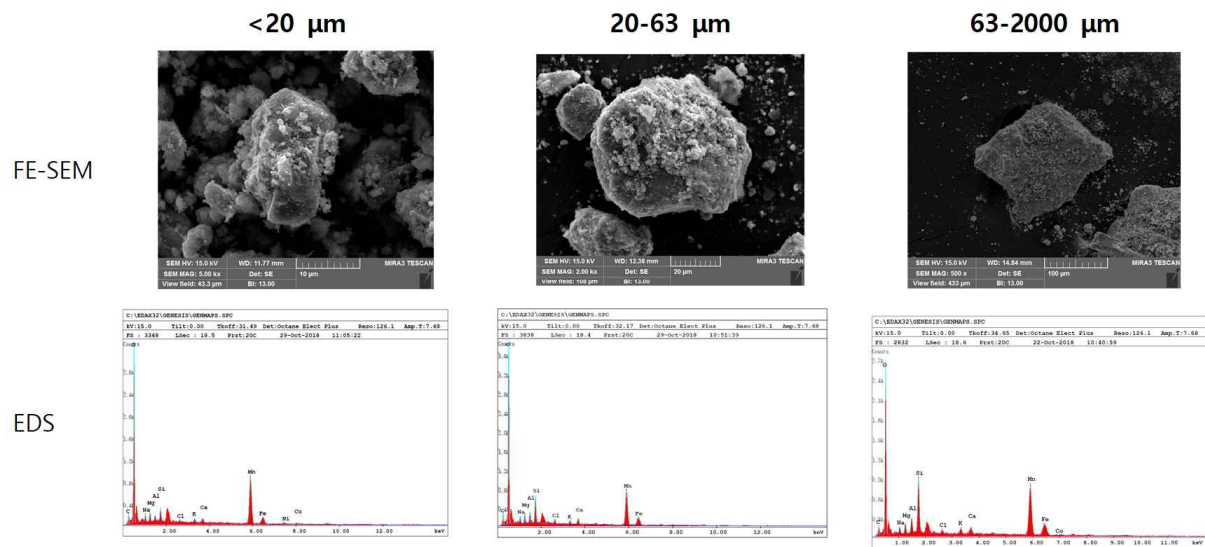


Figure 3.2.4.16. Results of FE-SEM and EDS at each sized sample

Table 3.2.4.5. Results of FE-SEM and EDS

Elements	Mean±SD	Min - Max
Mn	34.65 ± 8.54	8.54 - 52.00
O	30.78 ± 6.58	6.58 - 42.77
C	8.17±3.35	3.35 - 17.30
Fe	8.13 ± 3.99	3.99 - 23.25
Si	7.66 ± 5.76	5.76 - 33.63
Ba	3.82	-
Cu	3.57 ± 0.16	0.16 - 3.68
Al	2.63 ± 1.67	1.67 - 12.77
Ni	2.61 ± 1.19	1.19 - 3.45
Na	2.14 ± 0.64	0.64 - 4.79
Ca	2.02 ± 1.63	1.63 - 13.27
Mg	1.85 ± 0.47	0.47 - 2.98
K	1.13 ± 0.61	0.61 - 4.63
Ti	1.01	-
Cl	1.00 ± 0.58	0.58 - 3.69
S	0.75 ± 0.01	0.01 - 0.75

(unit. wt%, n=86)

③ 망간단괴 입자의 전자현미(EPMA) 분석

- 주로 망간-철-규소-니켈-구리-코발트, 알루미늄-마그네슘-크롬-아연이 연관되어 존재하는 것으로 나타남
- 유용한 희소금속 원소인 금(-약 0.8%), 은(-약 0.8%), 니켈(-약 3.2%), 안티모니(-약 0.8%), 원소 등도 상당량 존재함

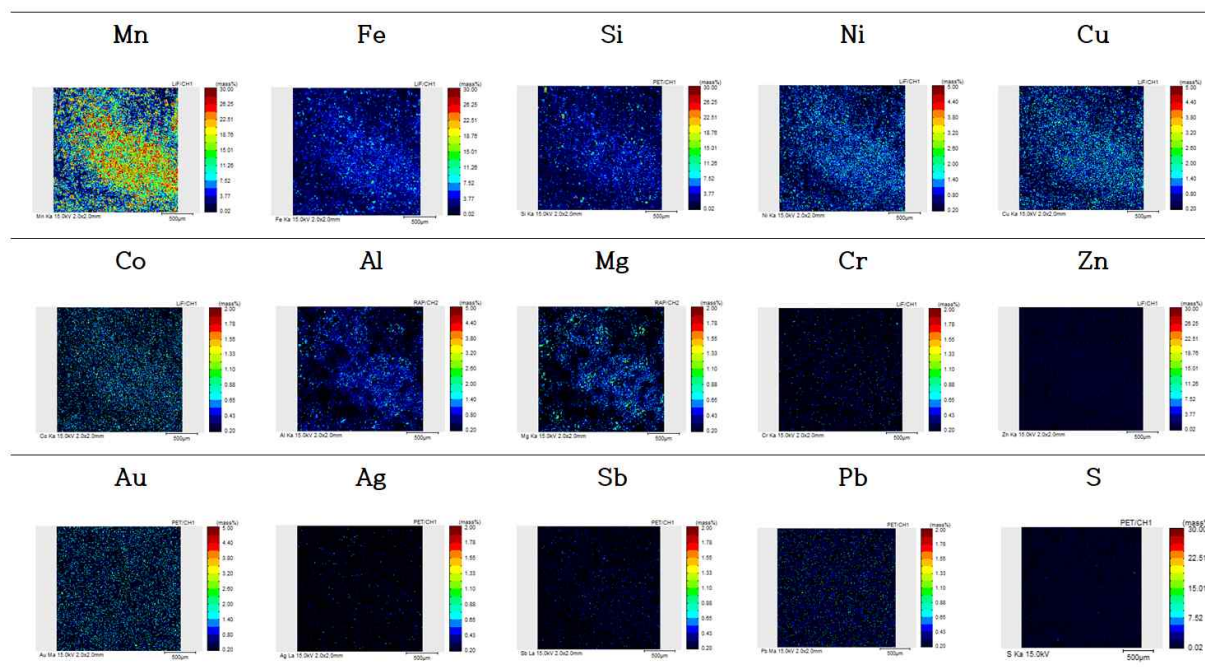


Figure 3.2.4.17. Mapping results of sample (63-2,000µm) determined by EPMA

④ 망간단괴 입자의 대자율 분석결과

Table 3.2.4.6. Magnetic susceptibility of sample (unit. 10^{-3} SI)

Magnetic susceptibility χ_m (volume)							
size (μm)	1	2	3	4	5	Mean	SD
<20	34	34	34	35	34	34.2	0.45
20-63	41	41	41	41	40	40.8	0.45
63-2000	54	55	55	54	54	54.4	0.55

- 망간단괴는 망간, 철을 포함하는 강자성 광물도 많이 포함되었으며, 이 외에도 40종이 넘는 원소가 포함되어 있어, 망간단괴 입자의 자화율은 상자성의 범위를 나타냄
- 망간단괴 입자크기별 대자율은 입자의 크기에 비례하는 것으로 나타남

(나) 자력선별 기초실험

① 자력선별을 이용한 선광잔재물의 입자분리 가능성 확인

- 자력이 약 3000G인 영구자석을 이용하여 망간단괴 입자중 자력으로 분리가능한 입자 (magnetic separated particle, MSP)과 잔여입자(remain, R)로 분리, 물리/화학적 특성 분석
- 자력선별을 이용한 망간단계 입자의 MSP분리가능성 파악
- 연구결과 63-2000 μm의 입자는 3000G의 자석으로 모두 자력선별 가능하며 20-63, 20 이하의 망간단괴 입자들중 자석으로 분리되지 않는 입자는 아주미량임, 그러나 주성분의 차이가 크지 않은 것으로 보아, 더 강한 자력으로 분리 가능한 것으로 파악됨
- 망간단괴 채취후 양광/선광과정에서 발생하는 슬러리로부터 자력을 이용하여 망간단괴의 선택적 회수/분리 가능함을 확인

Table 3.2.4.7. Magnetic susceptibility of MSP and R fraction in sample (unit. 10^{-5} SI)

Elements	Mn <20 μm				Mn 20-63 μm				Mn 63-2000 μm	
	MSP		R		MSP		R		MSP	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
C	6.50	1.83	11.10	3.26	5.96	1.07	11.90	2.99	6.26	1.61
O	30.23	7.90	32.06	5.19	32.19	6.20	31.29	3.19	28.54	8.47
Na	2.08	0.77	2.17	0.38	2.12	0.63	2.50	0.97	1.96	0.43
Mg	1.84	0.70	1.86	0.38	1.89	0.43	1.82	0.41	1.84	0.40
Al	3.02	1.24	1.98	0.51	2.36	0.47	3.25	3.87	2.72	0.97
Si	9.70	8.21	5.85	2.63	6.47	1.65	8.77	10.01	7.70	3.04
Cl	0.87	0.44	1.02	0.46	1.02	0.46	1.31	1.04	0.88	0.49
K	1.50	1.06	0.74	0.39	1.07	0.21	0.93	0.19	1.31	0.24
Ca	1.69	0.53	1.83	0.43	3.02	3.61	1.74	0.26	1.89	0.43
Mn	32.61	9.92	32.40	8.38	36.00	8.74	34.89	4.42	37.66	9.02
Fe	7.90	5.59	8.77	4.80	7.36	2.30	7.13	1.96	8.94	3.47

(다) 1차년 연구결과에 대한 고찰

- ① 본 연구결과 망간단괴의 채취 후 양광/선광과정에서 발생하는 슬러리로부터 자력을 이용하여 망간단괴의 선택적 회수/분리 가능성을 확인하였음. 그러나 더 다양한 망간단괴 시료와 열수광상 시료에 대한 추가적인 연구가 필요함
- ② 그러나 추후 선상에서 이루어지는 선광공정, 혹은 제련공정 기술에 따라 고려해야하는 정화의 범위가 달라질 수 있음. 현재 망간단괴의 선광/제련 후 잔사와 침출수의 독성은 육상매립을 하기에는 환경적으로 무해한 것으로 보고되고 있음(Nam et al, 2014; 남철우, 박경호, 2004). 그러나 독성원소 이외에도 잔사 해양배출의 경우 잔사와 그 용출수의 다른 원소들이 해양의 생태계에 미칠 수 있는 영향에 대하여도 충분한 고찰이 필요함.
- ③ 망간단괴는 현재 용융환원법에 의한 제련이 가장 현실적인 것으로 확립되어 있음, 이러한 공정에서 발생하는 폐액에 대한 물리 화학적 특성에 대한 연구와, 해양배출시 발생할 수 있는 영향에 대한 연구도 필요함
- ④ 정화의 목표(가이드라인) 및 방법을 설정하기 위해서는 인벤토리-선광-생물-생태 영향 결과와 긴밀한 연계가 필요함

(10) 물리적 처리 기술 중 자력분리 처리 기술 개발을 위한 기초 검토

- 자력선별 기술 도출 결과를 기초로 앞으로 물리적 처리 기술 중 자력분리 처리 기술 개발을 위한 검토를 하여 향후 실제 상용 처리 기술 개발 시 필요한 기초 자료를 제시함
- 물리적 처리 기술 중 자력분리는 물질이 가지는 기본 물성 중 하나인 자성을 이용하여 오염 물질 또는 유가 물질을 선택적으로 분리하여 제거하거나 회수하는 처리 기술임
- 초전도 자석은 전류(전기력)를 높이거나, 낮춤으로서 유도되는 자기력을 제어할 수 있기 때문에, 실제 정화 사업 현장에서는 다양한 처리 대상 물질의 자화도 등 자성에 쉽게 대응할 수 있도록 영구자석 보다 초전도 자석을 사용하고 있음
- 현재 초전도 자석은 보편적으로 사용되고 있으나, 초전도 물질 제작이 어렵고, 소재가 귀하여 비교적 가격이 비싼 소재 중 하나임
- 또한 초전도 자석을 사용하는 경우, 자기력 발생과 제어를 위해서는 전기력이 필요하며, 인가하는 전기력에 대응하여 자기력이 유발되므로 강한 자기력은 필연적으로 상당한 전력 사용이 요구됨
- 자력분리 처리 기술은 초전도 소재 및 전력 사용 비용으로 인하여 경제성과 밀접한 관

계가 있음

- 일반적으로 자력분리 처리 기술은 다음과 같은 이유가 있을 때 적용하고 있음

특정 오염 물질을 처리 또는 제거할 필요성이 충분할 경우

특정 유가 물질을 분리 또는 회수할 필요성이 충분할 경우

다른 처리 기술을 사용하는 것이 제한되거나 곤란할 경우

정화 처리 기술 선정에 있어서 설치 및 사용 비용이 제한 인자가 아닌 경우

- 자력선별 기술 도출 결과에서 각 입경별 시료는 Paramagnetism(상자성) 물질로 평가되었기 때문에 실제 자력분리 처리 기술 개발을 대비하여 아래와 같이 보다 세밀한 검토를 하였음

일반적으로 물질의 기본 성질 중 하나인 자성(Magnetism)을 가지는 물질 즉 자성체와 자성을 나타내지 않는 비자성체로 구분할 수 있음

자성은 Ferromagnetism(강자성), Paramagnetism(상자성), Anti-ferromagnetism(반강자성) 및 Ferrimagnetism(궤리자성)의 4 종류로 구분됨

Ferromagnetism은 물질 내에 특정 방향으로 배열된 자기쌍극자 모멘트(Magnetic dipole moment)가 존재하며, 자기장이 인가되지 않은 상태에서도 비교적 강한 자성을 나타내며, 자기장이 인가될 경우 그 방향으로 자기쌍극자 모멘트가 정렬하므로 역시 강한 자성 특성을 나타냄. 대표적인 Ferromagnetism 물질은 철, 코발트, 니켈 등임

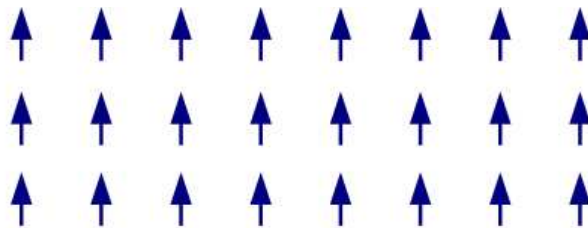


Figure 3.2.4.18. Example of ferromagnetism (magnetic dipole moment)

Paramagnetism은 물질 내에 자기쌍극자 모멘트가 일정 방향으로 정렬되어 있지 않아서 자기장이 인가되지 않는 상태에서는 자성을 나타내지 않으며, 자기장을 인가하면 그에 비례하여 약한 자성만을 나타냄. Paramagnetism 물질로는 텅스텐, 세슘, 알루미늄, 리튬, 마그네슘, 소듐 등임

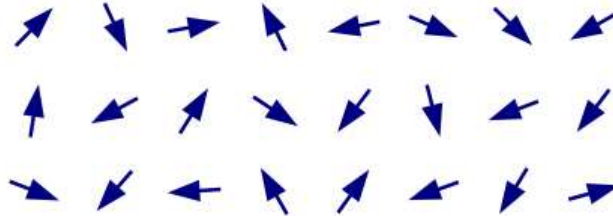


Figure 3.2.4.19. Example of paramagnetism (magnetic dipole moment)

Anti-ferromagnetism은 물질 내부 자기쌍극자 모멘트들이 서로 상호 작용으로 서로 반대 방향으로 정렬되어 있으므로 전체적으로 자성을 나타내지 않게 되며, 대표적인 물질로는 산화크롬, 황화철, 철-망간 합금 등임

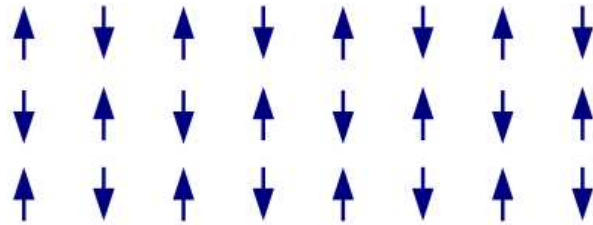


Figure 3.2.4.20. Example of anti-ferromagnetism (magnetic dipole moment)

Ferrimagnetism은 반강자성체처럼 대응하는 자기쌍극자 모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬되어 있으나, 그 크기가 다르므로 물질 전체적으로는 특정 방향으로 정렬하게 되어 자기장을 인가하지 않을 경우라도 자성을 나타내며, 자기장이 인가되면 강자성체처럼 자기장이 인가되는 방향으로 정렬하며, 대표적인 물질로는 자철석, 페라이트 등임

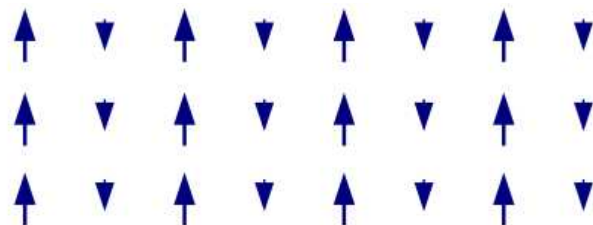


Figure 3.2.4.21. Example of ferrimagnetism (magnetic dipole moment)

자력분리 처리 기술을 적용하기 위해서는 대상 물질이 가지는 자성 특성이 매우 중요함
 자력분리 처리 시 강한 자성을 나타내는 강자성체의 경우, 비교적 약한 전력과 낮은 자력
 에서도 분리가 용이함

그러나 상자성체 등 자성이 낮을 경우, 강한 전력과 높은 자력을 인가하여야 분리 가능함
 실제 정화사업 현장에서 적용되는 자력분리 처리 기술은 고형물만을 반응물로 사용하는
 건식법과 고형물과 액상이 혼합된 반응물을 사용하는 습식법으로 구분됨

습식 자력분리 처리 기술의 효율은 건식 자력분리 처리 기술의 효율 대비 30 - 50%임
 일반적으로 대상 물질의 자력분리 가능성은 자화도(Magnetic susceptibility) 특성으로 평
 가함

자화도(χ , No dimension)는 자기이력 곡선(Magnetic hysteresis curve)에서 포화 값
 (Saturation value) 직선과 접하도록 자기이력 곡선을 Linear fitting 하였을 때 생성되는
 직선의 기울기임

자기이력 곡선은 가로축은 외부자기장(H), 세로축은 자속밀도(B)로서 물질의 특성에 따
 라 다르게 나타남

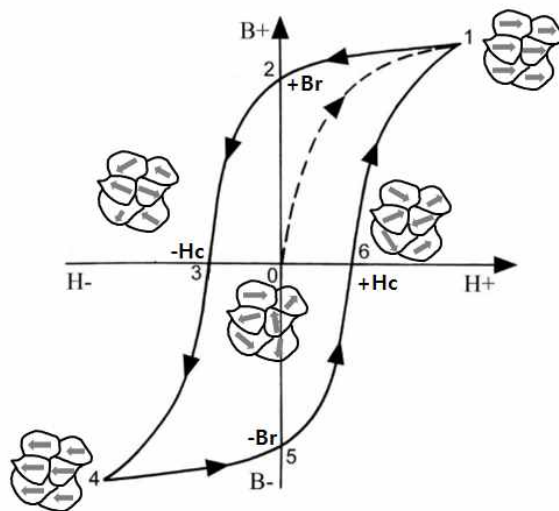


Figure 3.2.4.22. Example of magnetic hysteresis curve

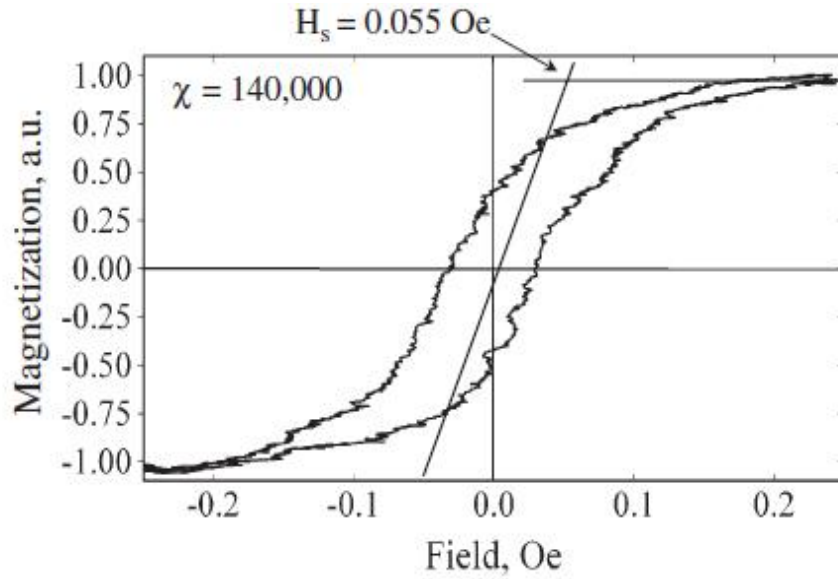


Figure 3.2.4.22. Typical magnetic hysteresis curve and magnetization degree of ferromagnetic materials (Egelhoff et al., 2006)

각 입경별 시료의 자기 특성은 자기특성 시험장치(Magnetic property measurement system-7, Quantum design, USA)를 사용하여 분석하고 그 결과를 평가하였음
 MPMS-7 분석 조건은 상온에서 $-30 - 30 \times 10^3$ Oe 영역에서 400 Oe 간격으로 총 302 회 자기이력 특성을 측정하였으며, 각 입경별 자기이력 특성 결과는 다음과 같음

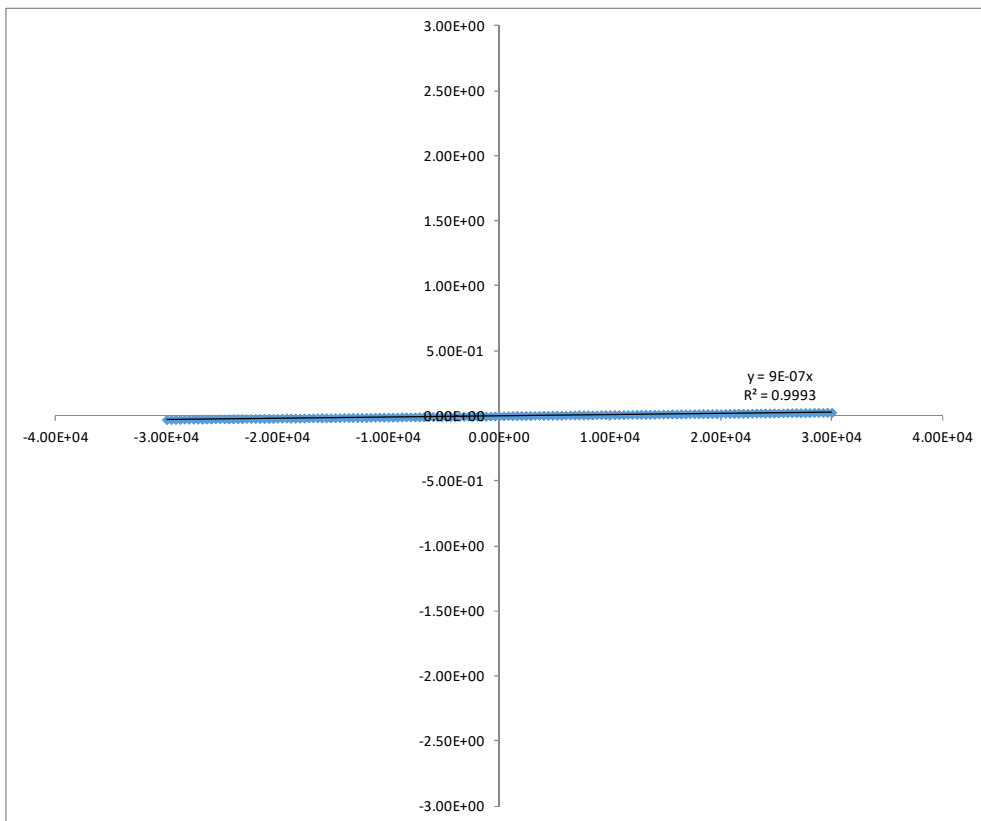
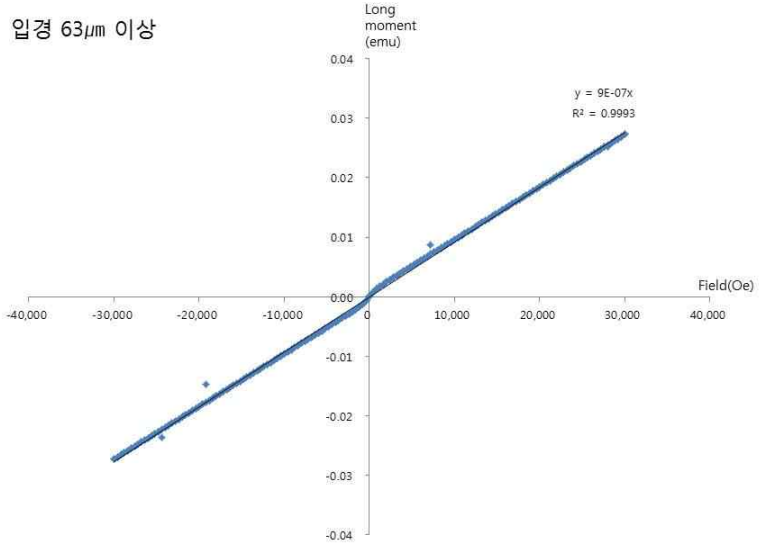


Figure 3.2.4.23. Results of magnetic properties of sample (higher than 63 μm)

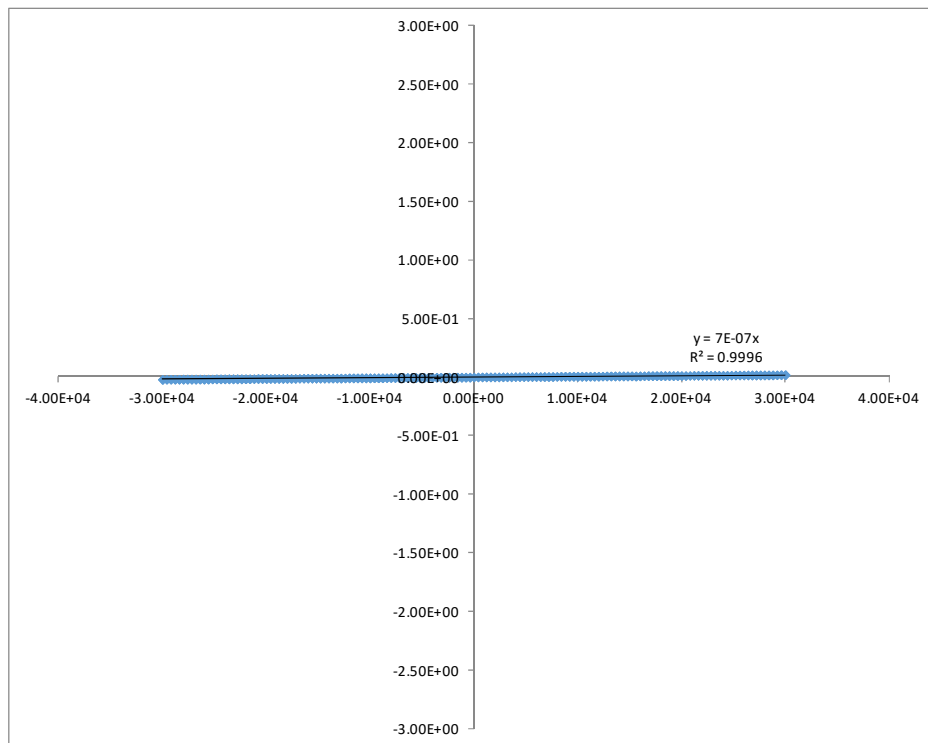
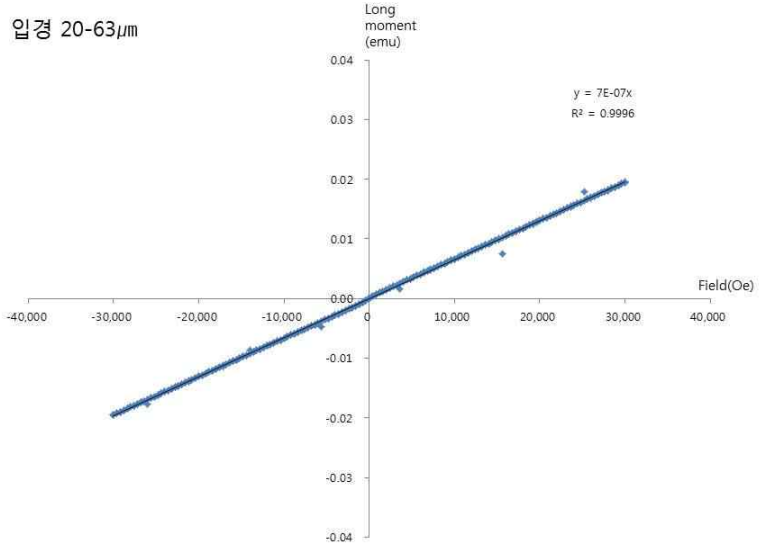


Figure 3.2.4.24. Results of magnetic properties of sample (20-63 μm)

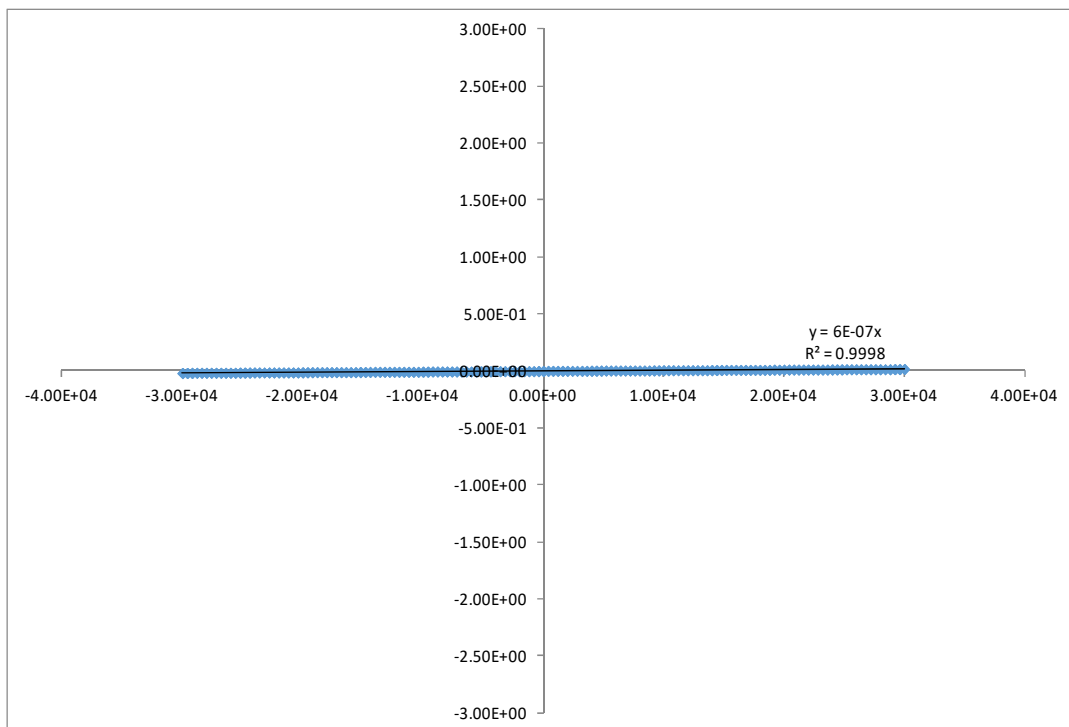
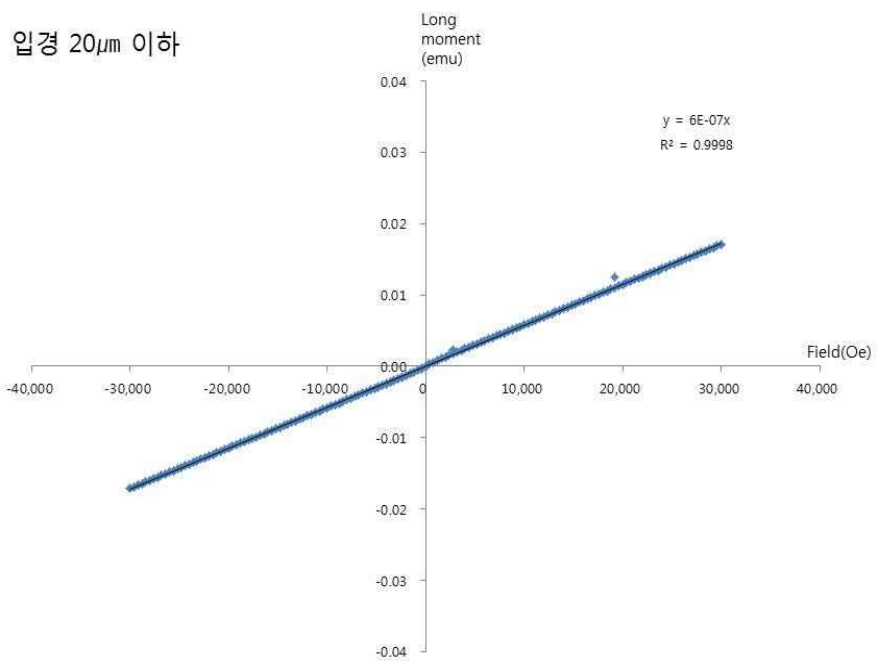


Figure 3.2.4.25. Results of magnetic properties of sample (less than 20 μm)

각 입경별 시료의 분석결과는 전형적인 Paramagnetism(상자성) 물질의 자기이력 곡선으로 나타남(포화 자기값이 나타나지 않음)

각 입경별 자기이력 곡선을 Linear fitting한 기울기 즉, 자화도는 다음과 같음

Table 3.2.4.8. Magnetic susceptibility of sample depending on particle size

Specification	Magnetic susceptibility(χ)
Larger than 63 μm	9.7×10^{-7}
20-63 μm	7.0×10^{-7}
Smaller than 20 μm	6.0×10^{-7}

예시한 상자성체의 자기이력 곡선 및 자화도에서는 약한 외부 자기장이 인가되어도 큰 자속밀도가 생성되는데, 각 입경별 시료는 전형적인 상자성체의 자기이력 곡선의 형태를 나타내며, 강한 외부 자기장을 인가하는 경우라도 극히 작은 자속밀도가 생성되었음 특히 자화도(χ)는 거의 0에 가까운 매우 작은 값으로 산출되었음

- 평가결과 다음 사항을 정화 처리 기술 개발에 반영함

물리적 처리 기술 중 자력분리 처리 기술은 망간 단괴 선광 잔재물의 경우, 그대로 적용하기가 극히 제한적일 것으로 판단됨

만약 필요할 경우, 대상 물질을 철산화물(FexOy)과 물리적, 화학적 및 복합적으로 처리하여 개량(Improvement)한다면 상자성체처럼 자력분리 처리 기술로 보다 용이하게 분리가 가능할 것으로 판단됨

이 경우, 우선 망간 단괴 선광 잔재물에 대한 개량 방안에 대하여 충분한 연구가 필요하며, 그 결과에 따라서 자력분리 처리 기술의 개발 여부를 결정하는 것이 타당한 것으로 판단됨

- 자력분리 처리 기술을 개발할 경우, 다음 사항에 대한 해소 방안이 포함될 필요가 있음

선광 잔재물 개량 과정(건조, 탈수 또는 고액분리)에서 폐액이 발생하는 경우, 자력분리 처리 기술 전체 시스템에 수처리 기술을 포함하여 개발

자력분리 처리 기술 개발 시 건식 또는 습식 방법 중 보다 효율적이고, 실제 필요한 방법을 선택하여 개발

자력분리 시 선택적으로 분리된 유가 금속 등 물질에 대한 활용 가치를 향상시키는 방안 개발(예: 금속 잉곳 제작 등)

유가 금속을 선택적으로 분리한 다음 배출되는 폐기물에 대한 처리 기술 및 처분 방안 개발

심해 채광, 양광 및 선광 후 배출되는 폐기물 즉 정화 처리 대상이 되는 선광 잔재물의 입경이 현재 결정되지는 않았지만, 약 8 μm - 20 μm 로 추정되므로 향후 20 μm 미만의 미세입자에 대하여 자력분리 처리 기술을 개발할 것인지 여부에 대하여 참여 연구진뿐만 아니라 국내외 관련 분야 전문가들의 의견을 수렴한 결과를 기초로 세심한 검토가 필요할 것으로 판단됨

(10) 정화 처리 기술 개발에 대한 전문가 의견수렴 결과(증빙자료 참조)

- 연구기간 중 2018년 9월 13일(목) 오후 1시부터 6시까지 서울, 플립사이드 캠퍼스(4층 대강의실)에서 심해 채광 선광 잔재물 정화 처리 기술 개발을 위하여 관련 분야 전문가 (총 20명)를 대상으로 세미나를 개최, 다음과 같이 의견을 수렴하였음

선광 잔재물을 오염도 및 특성에 따라 나누어서 필요한 요소 기술을 개발할 필요가 있음
고도의 정밀한 기술을 개발할 필요는 없으며, 해양환경에 유해도/오염도가 높지 않는 경우 비교적 간단한 물리적 분리 등 처리 기술을 적용하고, 유해도/오염도가 높은 소량만 별도로 분리하여 고도 처리 등 적합한 처리를 하는 것이 적합함

정화 처리 기술 개발 시 처리 목표에 대하여 구체적인 검토가 필요함

선광 잔류물 또는 처리 산물(액상 포함)을 해상 방류 시 용출 영향 등 세심한 검토가 필요함

선광 잔재물 정화 처리 기술로서 고화/안정화 처리 기술도 검토가 필요함



Figure 3.2.4.26. Seminar for gather opinion of experts

(가) 향후 정화 처리 기술 개발을 위한 추진 방안 검토

- 당해 연도 연구결과 및 전문가 의견을 기초로 향후 정화 처리 후보 기술 도출 및 실제 정화 처리 기술 개발을 위하여 추진 방안을 검토하여 다음과 같이 제시함

물리적 처리 기술: 현재까지 선광 잔재물의 입자 크기, 액상 포함 여부 등 기본 물성과 특성이 선정되지 않았기 때문에 우선 넓은 범위에서 정화 처리 후보 기술을 도출할 필요가 있음

물리적 처리 분야는 (진동)스크린, (하이드로)사이클론, 막여과 등 정화 사업 현장에서 상용으로 사용되는 다양한 처리 장치의 적용 여부를 검토하여 효율 또는 사용 가치가 낮은 기술과 장치를 제외하면서 적합한 후보 기술을 도출할 필요가 있음

화학적 처리 기술: 국내·외 해양환경 규정 강화에 따른 해양환경을 보호하기 위하여 특히, 정화 처리 기술 및 설비가 설치, 운전될 장소가 해상이므로 산, 염기, 독성물질 등 유해화학물질의 사용을 지양하여야 함

한편 육상 정화사업 현장에서는 필요시 유해화학물질을 사용하는 경우가 있지만, 이 경우 전처리, 중화, 약품 침전 등 여러 단계의 복잡한 처리 공정과 용수, 전기 등 인프라 및 대규모 설치 부지 등이 필요하므로, 이를 해상에 설치, 운전하기는 상당한 제약이 있음 이를 해소하기 위하여 새로운 개념의 처리 즉, pH 조정 없이 중성 영역에서 Ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA) 처리, 비이온 계면활성제와 다양한 화학 첨가제를 사용한 처리 등에 대한 처리 기작(Mechanism)을 개발하고, Pilot 실험 등을 통하여 저감/처리 효율 검증 등 그 활용성을 검토하여야 함

복합적 처리 기술: 처리 대상 물질의 유해성과 오염도 등 특성에 따라 하나의 처리 흐름 속에서 물리적 분리 후 필요한 경우 화학적 세척 등을 반복하면서 하나의 처리 시스템을 개발할 필요가 있음

화학 첨가제에 더하여 최근 사용되기 시작한 생물 계면활성제(Mao et al., 2015; Souza et al., 2014)를 기반으로 새로운 처리 기술을 개발할 필요도 있음

특히 해상 처리 조건에서 단계별 분리되는 처리 대상 물질만을 선택적으로 분리하여 처리하므로 첨가제 사용량 및 폐액 발생량을 감축시킬 수 있음

화학적 처리 공정에 물리적 충격 등을 결합하여 새로운 개념의 처리 기술을 개발하는 것도 좋은 대안이 될 수 있음

또한 비교적 비용 대비 효과적인 고화/안정화 기반 처리 기술을 보완, 최적화하여 새로운 기술을 개발하는 것도 역시 좋은 대안이 될 수 있음

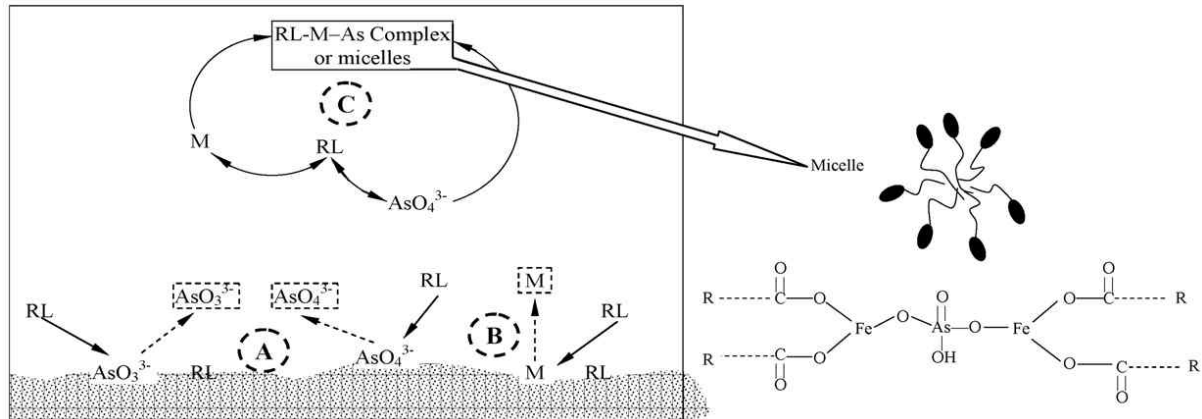


Figure 3.2.4.27. Example of heavy metal removal using bio-surfactants (Wang and Mulligan, 2009)

다. 정화 기술 기초 실험 2

(1) 정화물질 화학적 특성과약

(가) 분석방법

EPMA분석은 높은 전압으로 고속으로 가속시킨 전자빔을 고체물질에 충돌시켜 발생하는 특성 X-선(characteristic X-rays)을 이용하여 높은 공간 분해능을 갖고 미세 원소의 정성 및 정량 분석을 수행할 수 있는 비파괴 분석 기법으로, 시료의 정성/정량/면분석/선 분석이 가능하다. 본 연구에서는 선광잔재물입자의 원소 성분을 공간적으로 분석하고 화소 단위로 저장된 정량 분석 결과를 통해 원소의 존재 양상에 대한 정보를 얻고자 EPMA분석을 실시하였다. 망간단괴의 채광단계에서 발생할 수 있는 입자를 입자크기별 (20 μm 이하, 20-60 μm , 63-2000 μm)로 나누어 SHIMADZU사의 EPMA-1720(Fig. 3.2.4.28)을 이용하여 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figs. 3.2.4.29-3.2.4.31에 나타내었다.



Figure 3.2.4.28. EPMA-1720 (SHIMADZU)

(나) 분석결과

자력분리를 이용한 중금속의 추출을 위해서는 중금속이 자성 혹은 비자성 광물에 농집되어 있어야 가능하다.

대상 망간단괴 입자의 EPMA분석 결과 모든 입자크기(20 μm 이하, 20-60 μm , 63-2000 μm)에서 주로 Mn-Fe-Si-Ni-Cu-Co, Al-Mg-Cr-Zn이 서로 연관되어 농집되어 있는 것으로 나타났다. 그리고 망간단괴 입자의 금속의 주성분과 분포양상이 거의 유사한 것으로 나타나, 자기와 자력을 제어하여 망간단괴 입자들을 자력을 이용하여 분리 할 수 있는 가능성이 확인되었다.

분석된 망간단괴 입자에 유용한 희소금속 원소인 Ag(-약 0.8%), Au(-약 0.8%), Ni(-약 3.2%), Sb(-약 0.8%)등 도 상당량 존재하는 것으로 나타났다.

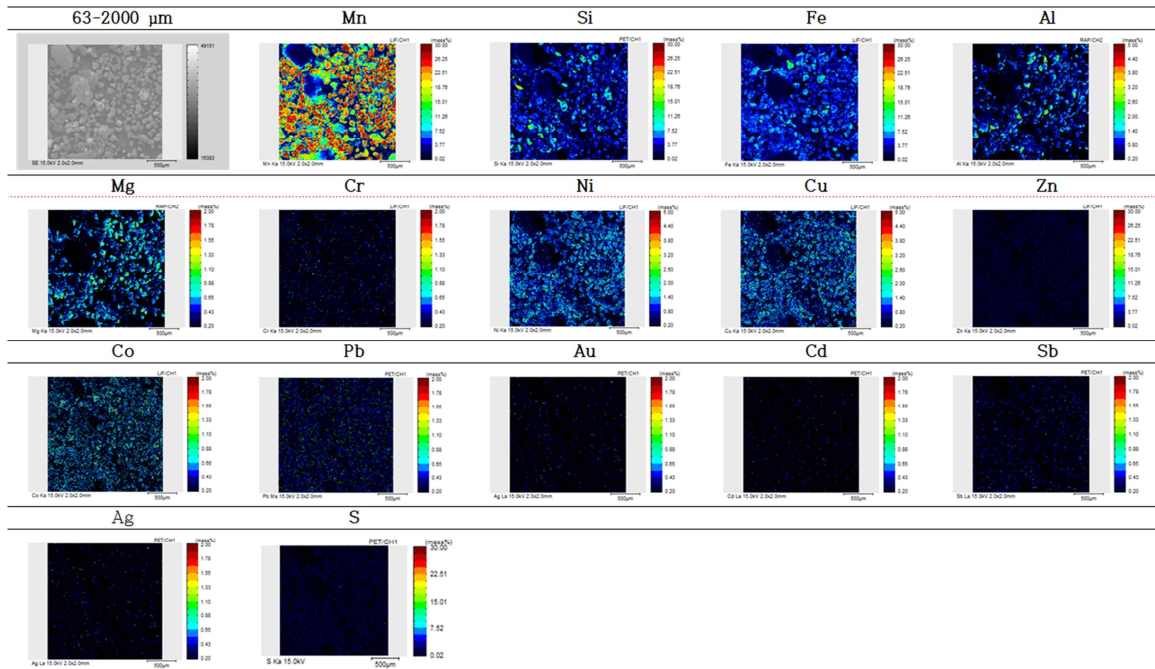


Figure 3.2.4.29. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (63–2000 μm)

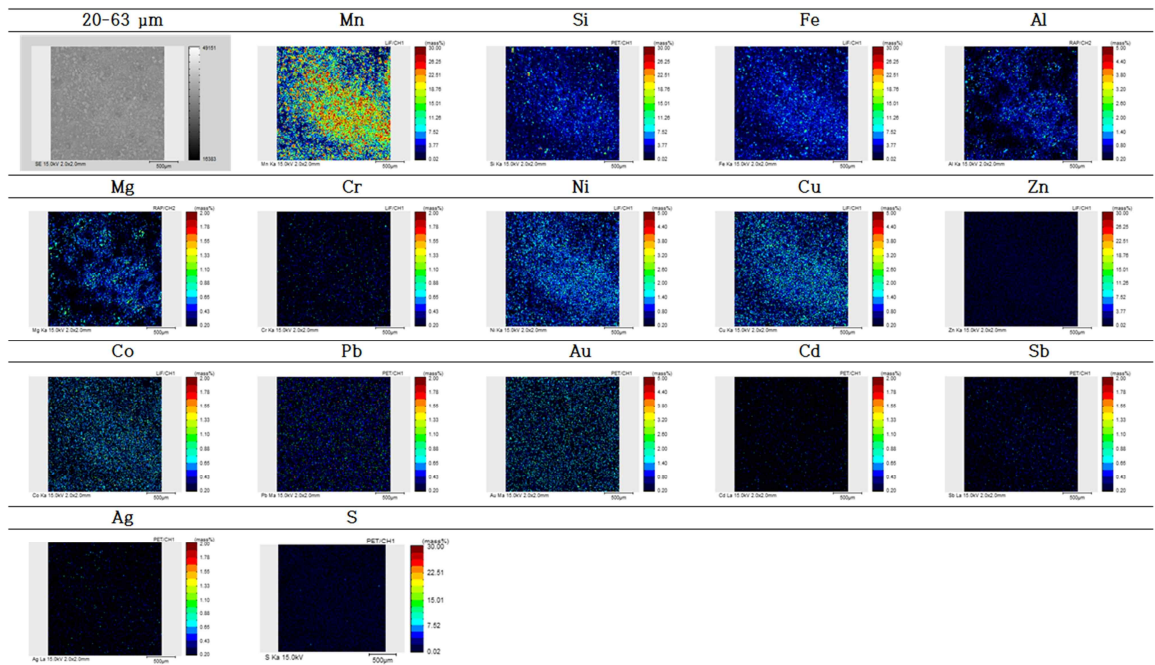


Figure 3.2.4.30. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (20–63 μm)

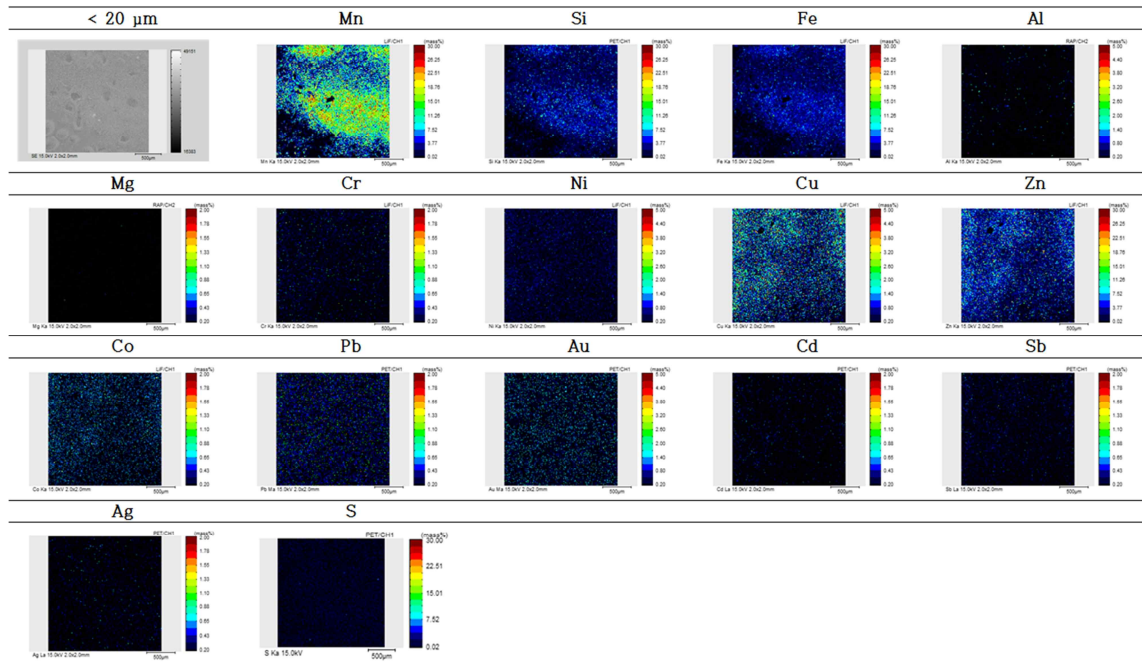


Figure 3.2.4.31. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (<20 μm)

(2) 자력분리 처리 기술개발을 위한 기초 검토

자력선별기술은 입자의 자화율 차이를 이용하여 분리하는 기술로, 토양광물학분야에서 확립되어 널리 활용되고 있으며, 광산 개발 시 유가금속을 선광하는 등에 쓰이는 핵심기술이다. 이러한 자력분리 원리를 환경 분야에 도입하여 오염토양으로부터 중금속 같은 오염물질을 선별하는 토양정화기술도 국내외에서 활발하게 개발되어왔다(한국지질자원연구원, 2011). 현장에서 적용되는 자력분리 처리 기술은 고형물만을 반응물로 사용하는 건식법과 고형물과 액상이 혼합된 반응물을 사용하는 습식법으로 구분되며, 특히 고자력 선별기술(high intensity magnetism separation; HIMS)과 습식 고자력 선별기술(wet high intensity magnetism separation; WHIMS)은 토양, 광미, 산업 폐기물 등에서 Fe, Co 같은 강자성 금속 뿐 아니라 Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 등의 여러 타깃금속을 선별하여 분리하는 등에도 사용되고 있다(Rikers et al., 1998; Tucker, 1994; Oberteufferm, 1974; Kim et al., 2014; Igarashi et al., 2014; Sierra et al., 2014).

그러나 실제 현장에서 습식 자력분리 처리 기술의 효율은 건식 자력분리 처리 기술의 효율 대비 30-50%이다. 또한 필요한 자기장의 세기는 기술의 비용과 직결되므로 자력분

리기술의 상용을 위해서는 기술을 사용 할 수 있는 최적 조건이 도출되어야 한다.

자력분리같은 물리적 기술을 이용한 정화방법은 세척이나 화학적처리와 같은 타 정화 기술에 비해 발생 할 수 있는 장비 부식과 폐수처리 문제를 극복할 수 있고, 2차 오염을 최소화 할 수 있는 친환경 정화기술이다. 그러나 토양광물학에서 확립된 자력분리 원리를 환경 분야에 도입하여 오염토양으로부터 중금속을 추출하는 기술은 개발은 아직은 초기 단계이다(한국지질과학연구원, 2011). 따라서 함수율이 높은 선광잔재물을 효율적으로 처리할 수 있는 자력분기 기술의 개발은 해저광물 선광, 오염퇴적물 및 오염토양 처리분야에 매우 유용할 것으로 기대된다.

(3) 망간단괴입자의 대자율 측정

① 측정방법

대자율(자화율)은 자화(M)과 자기장(H)와의 관계 $M=\chi H$ 를 나타내는 χ 로, 각 화학 원소 특히 금속원소들은 독특한 대자율을 보인다. 본 연구에서는 망간단괴 채광에서 발생하는 선광잔재물 회수를 위해 자력분리기술의 적용이 가능한지 확인하기 위하여 망간단괴 입자의 대자율을 측정하였다. 대자율은 대자율 측정기 MS2(Bartington) MS2(Fig. 3.2.4.32)의 저주파수(low frequency, 465 Hz)를 이용하여 측정하였으며 망간단괴 입자의 대자율 측정값은 Table 3.2.4.9 에 나타냈다.

② 측정결과

망간단괴는 망간과 철을 포함하는 강자성 광물을 포함하나, 이외에도 40종 이상의 원소를 가지고 있어 망간단괴 입자의 총 대자율은 상자성의 범위를 나타내어 자력분리가 가능한 입자로 확인되었다. 그리고 입자의 크기가 클수록 대자율이 큰 것으로 나타났다.

대자율은 퇴적물이나 토양의 구성광물 중 자철석에 의하여 가장 많은 영향을 받으며 (Magiera et al., 2006), 상자성 물질의 경우 토양 슬러리로부터 자기장의 세기 조절을 통하여 분리가 가능하다. 자화특성은 물질의 성분과 물리적 상태에 따라 달라지는데 망간단괴는 Fe-, Mn-oxide가 주성분이며, Cu, Ni, Zn 등의 금속도 0.1% 이상 함유하고 있다. 이러한 광물은 다른 맥석광물에 비해 대자율이 상대적으로 높다. 대자율이 높은 광물은 자기장을 이용하여 분리가 용이함을 의미한다.



Figure 3.2.4.32. Magnetic susceptibility measurement instruments (MS2, Bartington)

Table 3.2.4.9. Magnetic susceptibility of the particles of manganese nodule (unit. 10^{-5} SI)

Magnetic susceptibility χ_m (volume)							
size (μm)	1	2	3	4	5	Mean	SD
<20	34	34	34	35	34	34.2	0.45
20-63	41	41	41	41	40	40.8	0.45
63-2000	54	55	55	54	54	54.4	0.55

(4) 자력선별 기초실험

① 연구방법

본 연구에서는 자력을 이용하여 망간단괴 입자들을 자력으로 분리가능 한 입자 (magnetic separated particle, MSP)와 분리되지 않는 잔여입자(remain, R)로 분리하여 63-2000, 20-63, 20이하 μm 입자 분율과 개별입자의 화학적 주성분을 분석하였다.

MSP와 R입자의 분리는 자력 약 3000 G의 영구자석(Fig. 3.2.4.33)을 이용하였으며(Fig. 3.2.4.34) 각 입자크기별 분율과 개별입자의 화학적 주성분분석은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, EDS)을 이용하여 분석하였다(Fig. 3.2.4.35).

② 연구결과

연구결과 망간단괴의 채광 시 발생하는 입자 중 63-2000 μm 의 입자는 3000 G의 비교적 약한 자력범위로도 모두 자력선별 가능하며 20-63, 20 μm 이하의 망간단괴 입자들 중 자석으로 분리되지 않는 입자(R)는 극소량이였다.



Figure 3.2.4.33. The permanent magnet used for the separation of manganese nodule particles and measuring the strength of the magnet



Figure 3.2.4.34. Magnetic separation of MSP from manganese nodule particles by a permanent magnet



Figure 3.2.4.35. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), (S4800, HITACHI)

63-2000, 20-63, <20 μm 입자의 MSP와 R 모두의 주성분은 주로 Mn(32% 이상), O(28% 이상), Fe(7% 이상), Si(5% 이상) 이었으며(Table 3.2.4.10), 각 입자크기별 주성분의 차이가 크지 않은 것으로 보아, R입자도 더 강한 자력으로 분리 가능한 것으로 파악되었다.

각 입자크기별 분율과 개별입자의 화학적 주성분 분석의 대표적 결과를 Figs. 3.2.4.36-3.2.3.39에 나타내었다. 개별입자의 mapping 분석 결과 63-2000, 20-63, 20이하 μm 입자의 MSP와 R 모두의 주성분은 모두 동일한 입자에 존재하는 것으로 나타났다. 유용광물인 Mg의 경우 0.5-2.1%의 농도로 동일 입자에 이상의 분포하는 것으로 나타났다. 망간단괴의 경우 일반적으로 주성분이 Mn, Fe이고 충분히 산화된 산화물이다. 그리고 다른 주요 금속함량은 농집율과 마찬가지로 국지적으로나, 개체내부에서의 변화도 큰 경우가 많아, Cu나 Ni같은 유용금속의 경우 0.2-1.2%이상까지 변화폭이 크다(Akira Usui, 2010).

따라서 망간단괴 채광과정에서 발생하는 입자와 잔사의 경우 주성분에 모두 Mn, Fe가 포함되어 있어, 자력분리기술과 자력의 조절을 통해서 대부분의 입자의 분리/회수가 가능하며, 농도의 차이가 있으나 유용금속이 동일입자내에 존재하므로, 자력분리기술을 통한 유용금속의 회수도 가능할 것으로 나타났다.

그러나 자력분리기술의 실제 적용시에는 사용되는 자석의 종류와 필요자력에 따라 비용에 큰 차이가 있다. 필요와 경제성에 따라 대상 물질을 철산화물과 물리적, 화학적 및 복합적으로 처리하여 개량한다면 강자성체처럼 보다 용이하게 분리가 가능할 것으로 판단된다. 또한 기술의 경제성과 효율성을 위해서는 적용할 자력의 종류와 적정 자기장 세기, 처리횟수, 고액비 등의 최적 조건 도출이 필수적이다.

자력분리 기술 개발 시 건식-습식 중 효율적 처리법 판단, 분리된 유용 금속 활용 방안 마련, 분리되지 않은 배출물에 대한 처리 기술 개발, 개량 과정 중 폐액 발생 시 전체 시스템에 수처리 기술 포함 등이 고려되어야 한다.

Table 3.2.4.10. The concentrations of major elements of MSP and R particles separated from manganese nodules (unit. Wt%).

Elements	< 20 μm				20-63 μm				63-2000 μm	
	MSP		R		MSP		R		MSP	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
C	6.50	1.83	11.10	3.26	5.96	1.07	11.90	2.99	6.26	1.61
O	30.23	7.90	32.06	5.19	32.19	6.20	31.29	3.19	28.54	8.47
Na	2.08	0.77	2.17	0.38	2.12	0.63	2.50	0.97	1.96	0.43
Mg	1.84	0.70	1.86	0.38	1.89	0.43	1.82	0.41	1.84	0.40
Al	3.02	1.24	1.98	0.51	2.36	0.47	3.25	3.87	2.72	0.97
Si	9.70	8.21	5.85	2.63	6.47	1.65	8.77	10.01	7.70	3.04
Cl	0.87	0.44	1.02	0.46	1.02	0.46	1.31	1.04	0.88	0.49
K	1.50	1.06	0.74	0.39	1.07	0.21	0.93	0.19	1.31	0.24
Ca	1.69	0.53	1.83	0.43	3.02	3.61	1.74	0.26	1.89	0.43
Mn	32.61	9.92	32.40	8.38	36.00	8.74	34.89	4.42	37.66	9.02
Fe	7.90	5.59	8.77	4.80	7.36	2.30	7.13	1.96	8.94	3.47

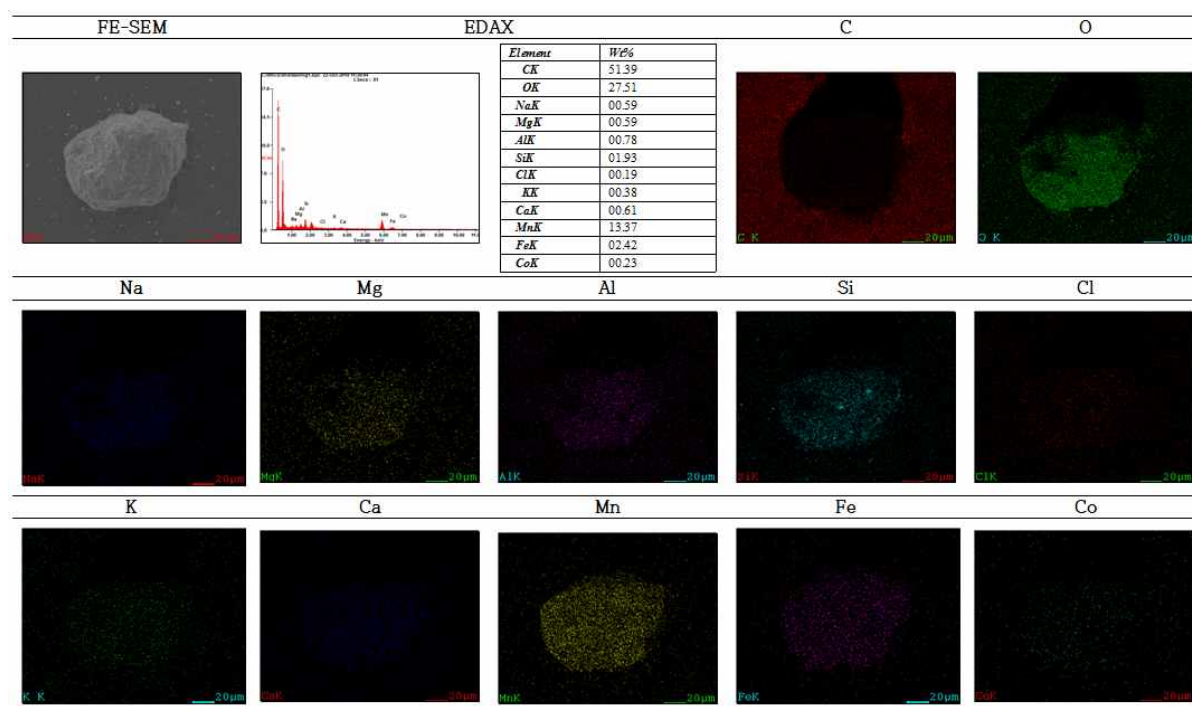


Figure 3.2.4.36. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual MSP particle from manganese nodules (63-2000 μm)

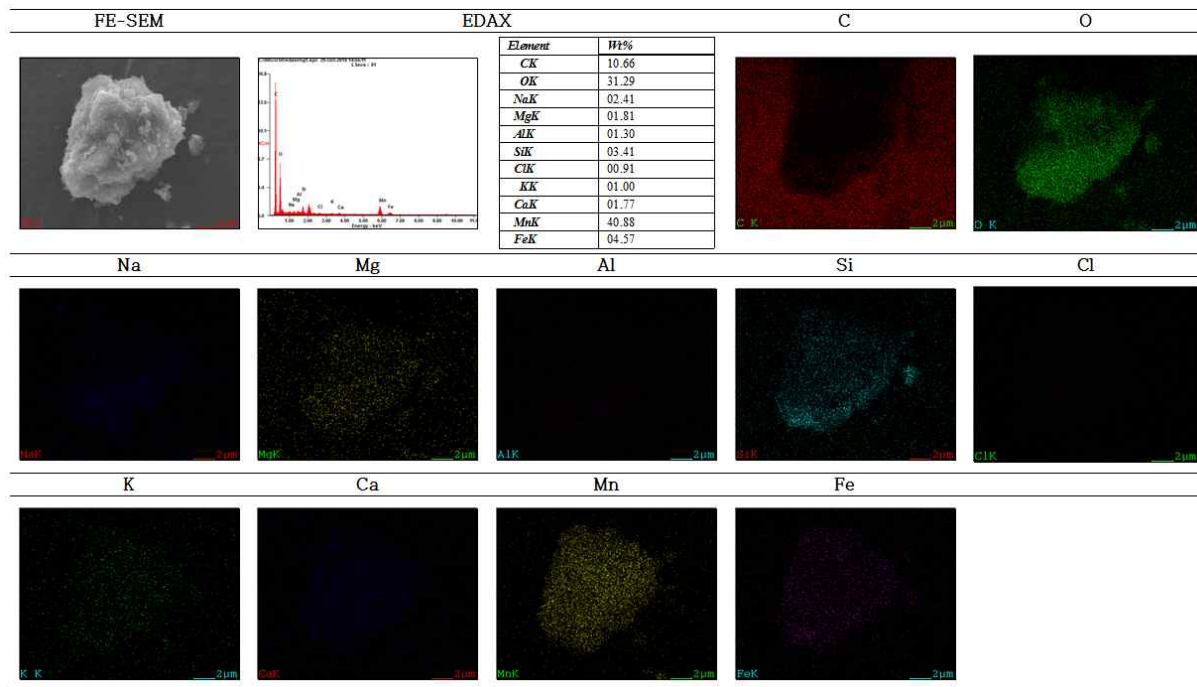


Figure 3.2.4.37. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual R particle from manganese nodules (20–63 μm)

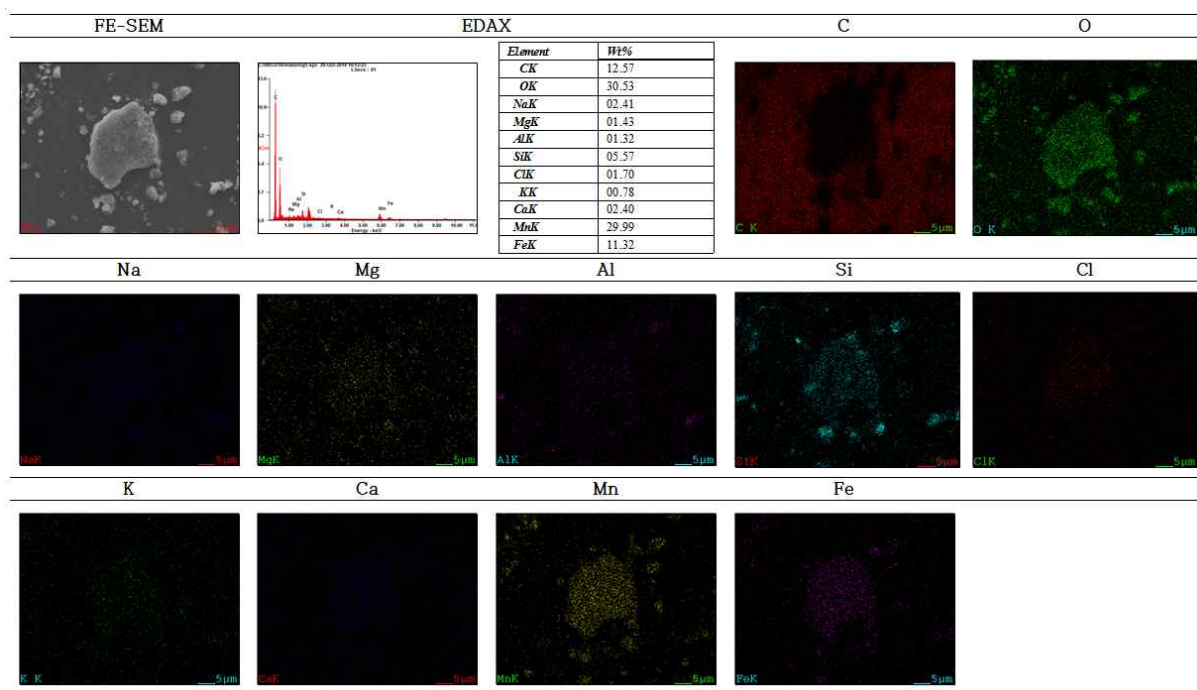


Figure 3.2.4.38. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual R particle from manganese nodules (< 20 μm)

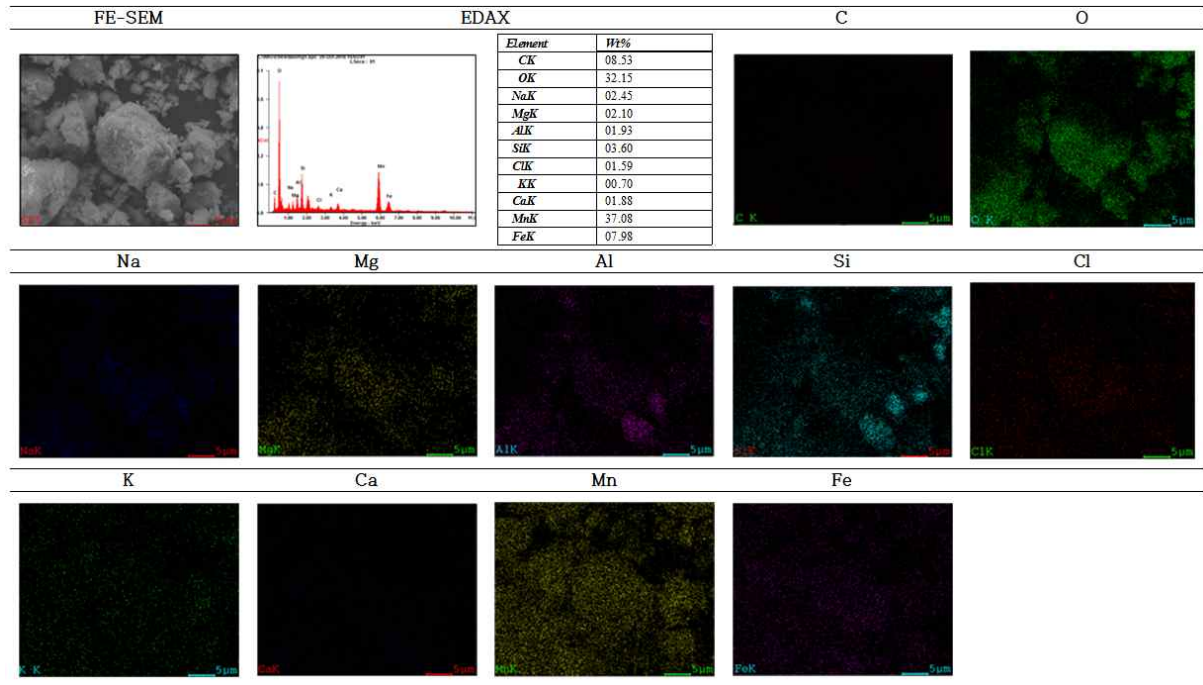


Figure 3.2.4.39. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual MSP particle from manganese nodules (<20 μm)

라. 처리기술 공정 설계 요요

(공정 설계 전문가 자문: 에이치플러스에코(주) 공 준 이사/기술사)

(1) 기술 개발 배경 및 필요성

- 우리나라와 같이 자원이 부족한 국가의 광물 자원 확보는 전 세계 국가간의 경쟁이 치열한 중대 안보 사안. 이러한 배경에서 해양 심해의 채광 선광을 통해 광물 자원 확보는 자원개발 측면에서 새로운 대안을 제시할 수 있는 자원분야의 블루오션. 심해의 채광 선광 과정에서 발생하는 잔재물(slime)의 환경 위해성을 국제적인 해양 환경 문제로 부각됨.
- IMO를 비롯한 국제기구에서는 해양 심해의 광물 자원개발로 인해 환경문제를 대처하고 친환경적인 자원개발이 가능하도록 지속가능한 (sustainability) 대안 개발에 막차를

가하는 상황. 우리나라에서도 해양 심해 광물 개발이 가능한 특수선을 건조할 수 있는 조선업의 기술 개발과 동시에 오염된 채광 선광 잔재물을 처리할 수 있는 환경 정화기술 개발도 동시에 이루어져야 함. 특히, IMO와 같은 국제기구에서 잔재물 처리기술의 승인 기준에 맞출 수 있는 기술 개발을 통해서 해양환경 분야의 산업 활성화와 일자리 창출의 수요가 기대됨.

- 심해 채광 선광 잔재물을 정화하기 위한 다양한 기술이 제시되고 있고 특히, 이러한 심해 잔재물은 실트, 점토 등의 미세입자 함량이 높아 중금속을 포함한 오염물질의 함량이 높은 특성이 있음

- 단순하게 잔재물의 입자 크기만으로 유사한 처리기술 사례는 주로 몇 개의 단위공정(예: 입자분리, 세척)을 단순 배치한 비교적 큰 규모의 처리 플랜트(가로/세로/높이: 수~수십 m)로 구성되며, 이동이 제한되고, 대상 오염지역 정화(약 3년) 후 대부분 처리 플랜트 자체를 폐기 처분하는 문제 종종 발생함

- 기존 처리 플랜트는 설계, 제작된 다음 현장 상황에 따라 필요한 공정의 추가, 용량의 확대 등 최적화가 불가능한 문제가 있었고, 대부분의 정화기술은 대상 오염물질의 저감을 위한 단순 처리에 중점을 두며, 특히 기존 육상의 처리 플랜트는 규모뿐만 아니라 용수, 전력 등 기반시설 사용이 제한되는 현장(해역 등)에서 적용이 제한되는 문제가 있음

- 본 개발은 이러한 문제점을 해결하기 위해 독립적인 처리기능을 가진 모듈을 복수로 구성하여 현장으로 이동이 용이하도록 하며, 현장에서 모듈의 배치 및 연결에 의해 시공이 용이하고, 전기적인 시설 등이 모듈로 구성됨에 의해 장소적 제약이 없으며, 현장상황의 변화에 따라 모듈을 추가 또는 제거시킬수 있으므로 현장에 최적화된 시스템을 구현할 수 있고, 특히 해양환경에 대한 제약을 최소화 하고, 중금속의 정화효율을 극대화 시켜서 특수 선박에서 설치, 운전할 수 있는 정화 처리 시스템을 개발하기 위함



Figure 3.2.4.40. Conceptual model of deep-sea mining vessel
(Length 265.1 m, Width 42 m)

(2) 기술개발의 타당성

- 기술 개발 목표와의 연계성

목표인 정화기술의 개발은 궁극적으로 오염된 잔재물의 안정적인 처리를 통한 유효활용을 위한 것임

복합 중금속 오염물질의 정화기술의 상용화 개발을 위해서는 실제 적용 가능한 공정 설계가 상용 규모까지 완성해야만 함

- 정부지원의 타당성

해양 환경을 보호하기 위해서 심해 채광 선광 잔재물의 정화 기술 개발을 통해서 향후 규제될 심해 채광 선광의 규제기준을 만족할 수 있는 특수 선박을 개발하고 IMO의 승인 기준을 합격 받음으로써 국내 기업의 해양 자원 개발 사업의 활성화에 기여할 수 있으며 정화기술의 해외 수출을 통해 국내 기업의 산업활성화와 일자리 창출이라는 국가 경제 성장 정책에도 이바지 할 수 있음. 선진국형 잔재물 처리시스템 구축하게 된다면 폐자원의 재활용 측면에서 경제적인 측면이나 해안환경관리에도 긍정적인 효과를 보일 것으로 예측

(3) 주요 기술개발 내용

- 본 기술개발은 독립적인 처리기능을 가진 모듈을 복수로 구성하여 현장으로 이동이 용이하도록 하며, 현장에서 모듈의 배치 및 연결에 의해 시공이 용이하고, 전기적인 시설

등이 모듈로 구성됨에 의해 장소적 제약이 없으며, 현장상황의 변화에 따라 모듈을 추가 또는 제거시킬수 있으므로 현장에 최적화된 시스템을 구현할 수 있고, 특히 해양환경에 대한 제약을 최소화 하여 복합 중금속 오염물질의 정화효율을 극대화 시키고 유효활용을 하기 위해 정화 처리 공정에 연계하여 처리산물의 성질과 상태를 개량하는 처리가 동시에 이루어지는 상용화된 특수 선박에서 설치, 운전할 수 있는 정화 처리 기술 공정을 수립하고 설계를 완성하는데 있음

- 본 기술 개발은 심해 채광 선광 잔재물 유효활용을 위한 정화처리 특수 선박용 시스템은 잔재물을 처리하는 복수의 처리유닛이 특수 선박에 선택적으로 배치 및 상호 연결되고, 각 처리유닛은 진동감소장치에 의해 고정되어 처리유닛으로 진동전달이 제어되는 것이 특징임

- 유효활용을 위한 심해 채광 선광 잔재물 정화 특수 선박 기술의 모듈화된 개발 공정 시스템은 다음과 같다.

잔재물을 공급받아 입자를 선별하는 제 1입자선별장치가 프레임에 내재된 입자선별모듈 제 1입자선별모듈에 연결되며 중금속 선광 잔재물을 공급받아 세척처리 하는 세척반응조와 상기 세척반응조로부터 선광 잔재물을 공급받아 입자를 선별하는 제 2입자선별장치가 프레임에 내재된 세척모듈

상기 세척모듈에 연결되어 잔재물을 공급받아 고도처리를 하는 고도처리반응조와 상기 고도처리반응조로 초미세기포를 공급하는 초미세기포발생장치와 상기 고도처리반응조로부터 잔재물을 공급받아 입자를 선별하는 하이드로사이클론이 프레임에 내재된 고도처리 모듈

상기 고도처리모듈에 연결되어 잔재물을 공급받아 탈수 및 개량이 동시에 이루어 지는 고속탈수 및 개량 장치(Rapid Dewatering and Aggregation System)가 프레임에 내재된 탈수모듈

하나 이상의 약품탱크가 프레임에 내재되어 잔재물의 처리시 약품이 소요되는 모듈로 약품을 공급하는 약품모듈

전체 모듈을 제어하는 제어모듈을 포함하는 것이 특징임

- 유효활용을 위한 잔재물 모듈식 정화 처리 특수 선박용 시스템 개발 및 설계에 고려할 특징은 다음과 같다.

특수 선박 내 탈부착이 가능하도록 구성한 개별 처리 유닛

진동감소장치는 특수 선박과 처리유닛에 각각 부착되는 상,하 받침판과 상기 상,하 받침판 사이에 체결되는 스프링과 상기 스프링이 내부에 게재되도록 상,하 받침판 사이에 적층되는 링형상의 복수의 관절로 구성된 복수의 진동완화장치를 포함하는 것을 특징

진동감소장치에는, 상기 처리유닛에 부착되는 부착판과 상기 부착판에서 돌출되는 소성변형바와 상기 바지선에 부착되되 상기 소성변형바의 끝단부가 내부에 내재되어 유동하도록 중공이 형성되며 상기 중공 내주연에 완충패드가 부착되는 링 형상의 제어링을 포함하는 복수의 소성변형장치가 더 포함되는 것을 특징

진동완화장치에 있어 상기 하 받침판에는 수용홈이 형성되어 상기 스프링 일단부가 상기 수용홈에 비부착으로 안치되어, 횡 방향 하중에 의해 소성변형바가 상기 제어링에 의해 소성변형 되는 경우 상기 스프링 일단부가 상기 수용홈에서 탈리되도록 구성됨을 특징
하이드로 사이클론은, 잔재물이 유입되는 유입관이 형성되며 하단부가 직경이 좁아지는 콘형상의 몸체

상기 몸체로부터 선별된 일정 입경 이상의 잔재물을 배출하되 상기 몸체 하부에 각각 탈착이 가능하도록 하며 각각 하부배출관의 직경이 다른 복수의 하부배출유닛

상기 몸체로부터 선별된 일정 입경 미만의 잔재물을 배출하되 상기 몸체 상부에 각각 탈착이 가능하도록 하며 각각 상부배출관의 직경이 다른 복수의 상부배출유닛을 포함하는 것을 특징

상기 상부배출유닛은 개구된 몸체 상단을 막는 막음판과 상기 막음판을 관통하며 막음판의 상, 하단으로 노출되도록 구성되는 상부배출관으로 구성되되, 복수의 상부배출유닛은 각각 상부배출관의 내경이 다르도록 구성됨을 특징

- 해양 심해 채광 선광 잔재물의 정화 및 유효활용을 위한 모듈식 정화 특수 선박용 시스템 개발 및 설계는 적용 대상 해역의 특성 및 잔재물의 오염정도에 따라 각각 독립적인 처리기능을 가진 처리유닛을 특수 선박에 선택적으로 조합하고 처리유닛간의 연결을 통해 설치 및 철거의 용이성은 물론 사용 후 재사용이 가능하도록 하여 운용성 및 경제성이 우수한 장점이 있다

- 또한 잔재물 유효활용을 위한 정화처리 특수 선박용 시스템은 각 처리유닛의 장착에 있어 진동감소장치를 매개로 장착되도록 하여 해상에서 바람, 파도 등 해상 특유의 환경요인에 의해 각 처리유닛의 처리능력 저해요소를 제어하여 효율적인 운용이 가능하도록 하는 장점이 있다.

- 본 연구에서 공정 분야는 개발되는 처리기술 공정 설계(Process design) 및 개발 지원이며 각 단계별 추진 계획은 다음과 같다.

1차년도 : 국·내외 유사 공정을 평가하여 설계 방향 검토 및 주요 설계 변수 도출

2차년도 : 처리기술 공정 개념설계

3차년도 : 처리기술 공정 상세설계

4차년도 : 처리기술 공정 모듈화 설계

5차년도 : 처리기술 공정 상용규모 설계

(4) 모듈화 설계를 위한 공정별 주요 요소 및 설계변수 도출

(가) 모듈화 공정설계 기본방향

- 본 기술에서 개발하고자 현장처리 기술은 오염 잔재물을 입자분리 공정과 세척기반 공정의 통합공정으로 연속처리(continuous treatment)가 가능하도록 함과 동시에 적용대상 해역의 특성 및 잔재물의 오염정도에 따라 필요한 각 단위 처리장치들이 독립적으로 분리, 재배치, 재조합이 가능하도록 모듈화 하고자 함.

- 해양 현장내 특수 선박 내 모듈화 장비의 설치 및 운영이 가능하도록 시스템을 설계하고 모듈화 장비의 제작, 운반, 설치, 운영 및 해체/철거의 전 오염 잔재물 정화복원 공정을 고려하여 설계함.

- 입자분리 및 세척기반 통합공정의 단위 장치의 규격, 용량, 특성을 고려하여 도로 이동이 가능한 최적 규모를 검토하여 정화장치 용량을 결정함.

(나) 모듈화 공정설계 시 주안점

- 육상에서 제작된 모듈화 장비의 오염 해역으로 운반 및 이동, 특수 선박선상에서 조립 및 설치, 운영, 사업완료 후 철거/해체 등 전 과정을 고려한 모듈화 공정을 개발함.

- 실제 해양오염퇴적물 정화복원 사업에서 현장처리기술을 적용하기 위하여 대상 해역의 특성과 퇴적물의 오염정도에 대응 할 수 있도록 각 처리단위 및 처리 정도를 제어(최적화)할 수 있도록 모듈화 공정을 개발한 실적이 있음.

- 각 모듈은 전체 처리장치의 일부를 구성하는 단위장치이지만, 독립적인 처리기능을 담당하는 장치로써, 각 모듈 단위별로 분리, 이동, 재배치, 재조합이 가능하도록 개발함.

- 모듈 단위장치간 연결부위는 작업용이성, 안전성을 고려하고 침출수 발생이 없도록 설계하여야 함.
- 특수 선박 바닥 및 방호벽 설치로 2차오염을 방지하고 안전성을 확보할 수 있도록 설계하며, 특수 선박 상 모듈화 장치 설치시 무게중심 및 설비 운영에 따른 진동 발생으로 해저 침하발생 등 해상 작업 여건을 고려하여 모듈화 공정을 설계하여야 함.

(다) 공정별 주요 요소 및 설계변수 도출

① 모듈화 장치의 육상 이동성 검토

- 모듈화 장치의 육상 이동성을 고려한 규격 및 용량을 결정하기 위해 화물차량의 적재 기준 관련 법령을 검토함.
- 화물차량의 적재기준 및 운행제한차량 등 관련 법령 및 목적
 - 도로법 : 도로의 시설 기준, 도로의 관리·보전 및 비용 부담 등에 관한 사항을 규정하여 국민이 안전하고 편리하게 이용할 수 있도록 함
 - 도로교통법 : 도로에서 일어나는 교통상의 모든 위험과 장애를 방지하고 제거하여 안전하고 원활한 교통을 확보하고자 함
 - 자동차관리법 : 자동차관리사업 등에 관한 사항을 정하여 자동차를 효율적으로 관리하고 자동차의 성능 및 안전을 확보하고자 함.
- 표 8-3-1은 모듈화 장치의 운송에 따른 도로법, 도로교통법 등 화물자동차의 화물 적재기준 및 운행제한 차량 관련 법령 검토결과를 나타냄.

Table 3.2.4.11. Cargo loading and transportation standards of Korea

구분	도로법	도로교통법	자동차관리법
목적	도로구조 보존 및 통행의 위험 방지	교통안전과 원활한 소통확보	자동차의 효율적 관리
관련조문	·법 제59조 ·시행령 제79조 제2항 (차량의 운행 제한 등)	·법 제39조 ·시행령 제22조 (운행상의 안전기준)	·법 제29조 ·시행령 제8조 (자동차의 구조 및 장치)
단속기준	·총중량 40톤 초과차량 ·축중10톤 초과차량 ·차량제원 초과차량 - 높이 4.0m(고시된 노선 4.2m) - 폭 2.5m 초과 - 길이 16.7m (연결 굴절차 19.0m) 중 하나라도 초과하는 차량	·적재중량은 구조/성능에 따르는 적재중량의 11할 이내 ·차량제원 초과차량 - 길이:자동차 길이에 그 길이의 10분의 1을 더한 길이 - 너비:자동차의 후사경으로 뒤쪽을 확인할 수 있는 범위 - 높이:4m (고시된 노선 4.2m)	·자동차 안전기준에 적합 ·자동차 부품안전기준에 적합
단속주체	·고속도로:도로공사 ·국도:국토교통부 ·지방도 : 지자체	·경찰청(경찰서)	·국토교통부(지자체 위임)

- 육상이동성을 고려한 모듈화 장치의 개소 수 등 최적화를 위해 저상 트레일러 (일반적인 적재규모 2750W x 12000L x 900H)를 운송수단으로 사용함.



Figure 3.2.4.41. Example of modular device transportation by trailer

② 주요 설계변수 도출

- 차량 총중량 40톤 이내 설계조건, 모듈화 장치의 육상이동성 및 경제성을 고려하여 현장처리 장치의 단위 시스템 당 적정 처리용량을 10 ton/hr으로 설계함.
- 단위 시스템의 처리 용량이 부족할 경우, 복수의 시스템을 병렬로 설치하여 총괄 시스템을 구성할 수 있도록 설계함.
- 단위장치 중 중량이 가장 무거운 탈수장치인 필터프레스는 저상 트레일러의 적재용량을 고려하여 현장조립이 용이하도록 분리 이송하는 조건임.
- 특수 선박용 정화 처리 시스템은 연안 또는 해상에서 장기간 고정되어 안전하게 작업

할 수 있도록 충분한 적재용량을 갖춘 것을 선정하며, 설비 운영에 따른 해저침하 및 안전성이 확보되는 것으로 적용하고 가급적 이동성, 작업편리성 등을 고려하여 모든 처리장치가 설치 및 운영될 수 있는 규모를 갖춘 것으로 설계함.

(5) 현장처리 모듈화 상세설계

(가) 모듈화 공정 설계기준

- 잔재물 처리용량 : 35 ton/hr
- 처리대상 오염 잔재물 입도분포 분석을 통해 각 단위 장치 용량 결정
- 설치장소는 해상 특수 선박이며 설치 면적 규모는 W14,000 x L35,000 x H3,000, 적재용량은 1,470 m³임.
- 오염 잔재물 모듈화처리장치 총중량은 약 500톤, 총 전력량 527 kw 정도로 예상함.
- 해양 오염 잔재물 중 헵잡물, 50 mm 이상 입자를 선별 분리하여 처리한 후 50mm 이하인 오염 잔재물을 펌프로 이송하여 투입하는 조건임.
- 모듈화 장치는 각 공정별로 모듈화 하여 저상 트레일러로 운반 가능한 크기로 제작하여 현장에서 조립 설치토록 하되, 고중량 장치는 육상에서 분리하여 운송 후 현장에서 재조립하여 설치함.
- 각 모듈간 연결배관은 현장에서 신속하게 조립이 용이하도록 Rubber Hose를 사용하며 연결부품은 STS304 재질을 사용함.
- 용수는 기본적으로 해수를 사용하되, 약품 희석수, 설비 마중수 등 미량은 담수를 사용함. 처리수는 해상방류 조건임.
- 주요 장치의 재질은 해수에 내부식성을 갖춘 재질을 사용하고 입경별 처리산물은 압력박스에 임시저장 후 육상으로 이송 처리하거나 해양 투기함.
- 오염 잔재물 정화 공정은 원료 상태에 따라 세척기반 + 입자분리기반 모듈형 정화 시스템에 슬러리상태의 원료를 연속식 관로 믹서 시스템(In-line pipeline mixer)에 개량제와 연속 혼합 가능토록 투입하여 특수 선박 내에서 취급이 용이한 상태로 오염 잔재물의 원료 상태를 개량시키는 전처리 기술도 현장 여건에 따라 적용 가능하도록 고려하였음.
- 복합 중금속을 입자 크기별로 분리하여 친환경 세척제와 반응시켜 중금속을 탈착 처리할 수 있도록 구성하였고 약 0.075 mm 이하 크기의 미세 잔재물은 비표면적의 크기와 흡착능에 의해 중금속 오염물질이 농축될 가능성을 염두하여 최종적으로 고형화/안정화

처리공정을 포함하였음.

- 특히 미세 잔재물 고형화/안정화 처리시 고형화/안정화 제재는 시멘트계를 배제한 친환경적인 제품을 개발하여 적용하여야 하며 해양 퇴적층에 원위치에 재배치할 경우에도 고형화된 일정 형태, 즉 입단화된 형태가 해양 심해 환경 조건에도 입단화 강도가 영구적으로 변형되지 않아야 하며 중금속 또한 용출 되지 않는 조건이 선결되어야만 함.

(나) 모듈장치 구성 및 모듈화 공정 흐름

- 모듈화 장치의 구성

각 모듈은 전체 처리장치의 구성요소로서 각각 독립적인 기능을 담당하는 장치로 설계하여 대상 해역의 특성 및 오염 잔재물의 오염정도에 따라 최적의 장치구성이 될 수 있도록 개발됨.

전체 처리장치는 단위공정 장치, 발전기, 저장탱크 등 유틸리티(utilities)를 포함하여 현장 여건 및 오염물질의 종류에 따라 12개의 모듈로 구성할 수 있음.

Table 3.2.4.12는 수저오염퇴적물 정화시스템으로 개발한 단위 모듈의 기능 및 사양의 사례를 나타냄.

Table 3.2.4.12. Characteristics and main functions of each modular facilities (Need to optimize depending on characteristics of target materials)

모듈 NO	모듈장치 및 기능	모듈장치 사양
1	<p>·모듈명 : 1차 입자분리 장치</p> <p>·기능 : 10mm 이하 오염잔재물이 원료 투입탱크로 유입되어 교반 및 혼합된 후 선별장치에서 1차 입자분리 공정</p> <p>·처리입경 : 10-0.2mm</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L10,500 x H3,150</p> <p>·주요 구성품 : 원료투입탱크, 아트리션 스크리버, 진동선별스크린 등</p> <p>·프레임 타입</p>
2	<p>·모듈명 : 1차 반응 및 2차 입자분리 장치</p> <p>·기능 : 유기결합물질 제거를 위한 화학약품 투입 후 2차 입자분리 공정</p> <p>·처리입경 : 0.2-0.075mm</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L10,500 x H3,000</p> <p>·주요 구성품 : 1차반응조, 진동탈수기, 하이드로싸이클론 등</p> <p>·컨테이너 박스 타입</p>
3	<p>·모듈명 : 고도세척처리 장치</p> <p>·기능 : 잔류오염물질 처리를 위한 물리적, 화학적 고도처리 및 미세입자 분리공정</p> <p>·처리입경 : 0.075mm 이하</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L12,000 x H3,150, W1,900 x L2,600 x H1,300</p> <p>·주요 구성품 : 고도처리반응조, 나노버블 발생장치, 오존발생장치, 멀티하이드로 사이클론, 배오존 처리장치</p> <p>·컨테이너 박스 및 프레임 타입</p>
4	<p>·모듈명 : 복합오염폐수 처리장치</p> <p>·기능 : 고도처리 후 발생된 폐수 처리 공정</p> <p>·처리입경 : 0.075mm 이하</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L12,000 x H3,100</p> <p>·주요 구성품 : 중화조, 경사판침전조, 활성탄여과기</p> <p>·컨테이너 박스 타입</p>
5	<p>·모듈명 : 1차 탈수처리 장치</p> <p>·기능 : 세척간 발생하는 미세입자와 폐수를 분리하는 탈수공정</p> <p>·처리입경 : 0.075-0.032mm</p>	<p>·사이즈 : W2,100 x L6,300 x H3,700</p> <p>·주요 구성품 : 저압필터프레스, 여액탱크</p> <p>·프레임 타입</p>
6	<p>·모듈명 : 2차 탈수처리 장치</p> <p>·기능 : 세척폐수 처리 후 미세입자 분리를 위한 탈수공정</p> <p>·처리입경 : 0.032mm 이하</p>	<p>·사이즈 : W2,800 x L15,000 x H5,130</p> <p>·주요 구성품 : 고압필터프레스, 여액탱크</p> <p>·프레임 타입</p>
7	<p>·모듈명 : 약품공급 탱크</p> <p>·기능 : 오염잔재물 처리에 필요한 약품을 공급하는 공정</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L9,000 x H3,150</p> <p>·주요 구성품 : 유기산 공급탱크, 계면활성제 공급탱크, 산화제 공급탱크, 응집제 공급탱크, 교반탱크, 에어컴프레셔 등</p> <p>·컨테이너 박스 타입</p>
8	<p>·모듈명 : 저장탱크</p> <p>·기능 : 오염잔재물 처리에 필요한 약품을 공급하는 공정</p>	<p>·사이즈 : W2,600 x L9,000 x H3,150</p> <p>·주요 구성품 : 유기산 공급탱크, 계면활성제 공급탱크, 산화제 공급탱크, 응집제 공급탱크, 교반탱크, 에어 컴프레셔 세트 등</p> <p>·컨테이너 박스 타입</p>
9	<p>·모듈명 : 전기실 및 운전실</p> <p>·기능 : 각 모듈장치의 전기제어 및 장치 조작 패널이 설치된 운영 사무실</p>	<p>·사이즈 : W3,000 x L6,000 x H2,500</p> <p>·주요 구성품 : MCC판넬, 장치 조작판넬, 운전실, 현장사무실 등</p> <p>·컨테이너 박스 타입</p>
10	<p>·모듈명 : 전원공급 설비</p> <p>·기능 : 전원공급 설비</p>	<p>·사이즈 : W1,620 x L3,400 x H2,100</p> <p>·주요 구성품 : 발전기 등</p> <p>·프레임 타입</p>

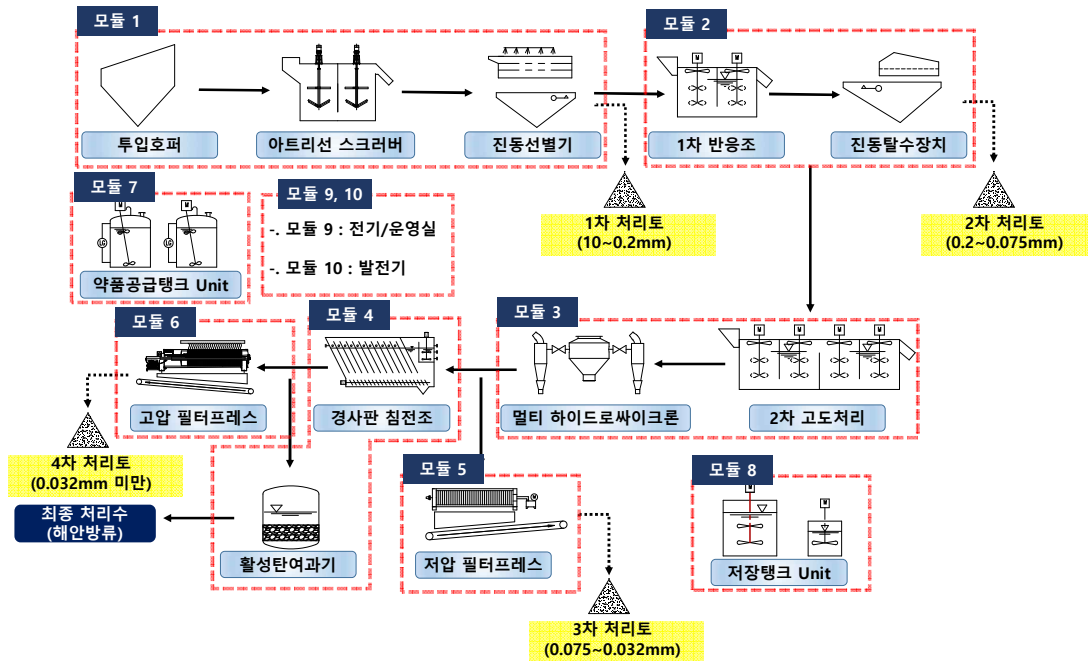


Figure 3.2.4.42. Flow of modular remediation treatment for marine sediments (Case)

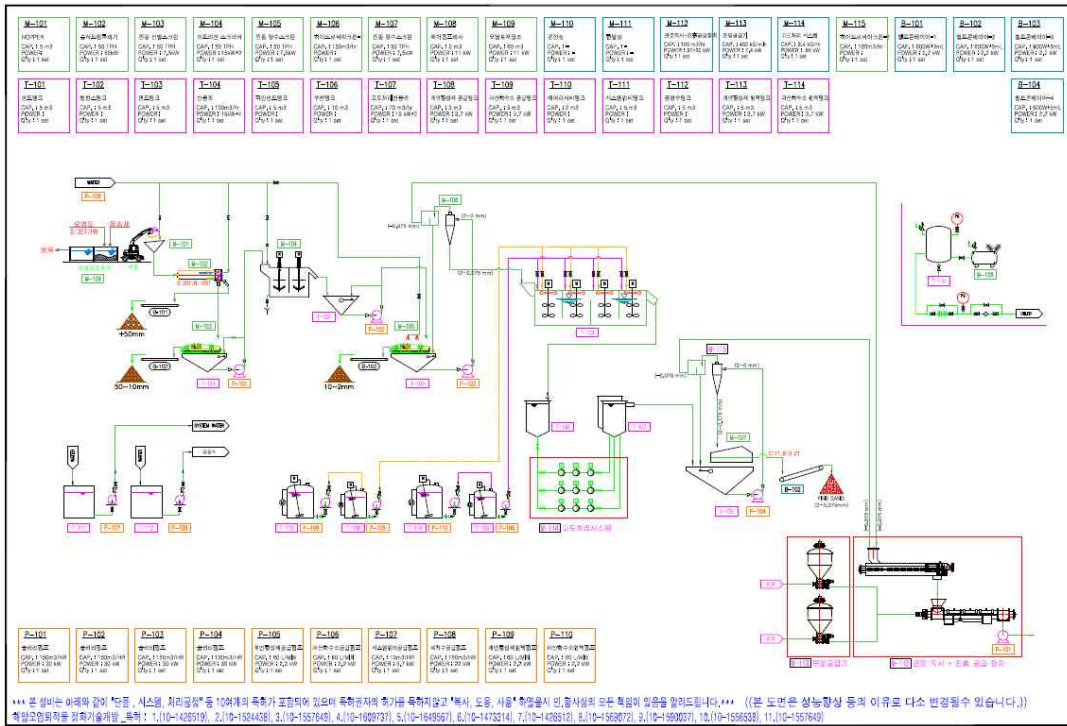


Figure 3.2.4.43. Basic concept of process design for modular remediation treatment of deep-sea mine tailings

제 3 절 제도/환경변화 대응

1. 국제기구 동향 파악 및 대응

가. 국제해저기구

2018년 국제해저기구 이사회(18.03.03-03.10) 및 총회/이사회(18.07.16-07.27)에 참석하였고, 2회의 이해당사자 설문을 포함, 해저광물 개발규칙 제정에 참여하였다.

국제해저기구 개발규칙 48조:
Restriction on Mining Discharges
A Contractor shall not dispose, dump or discharge into the Marine Environment any Mining Discharge, except where such disposal, dumping or discharge is permitted in accordance with:
- The assessment framework for Mining Discharges as set out in the Guidelines; and
- The Environmental Management and Monitoring Plan.

나. 런던의정서

런던의정서 과학자그룹회의(18.4.27-18.5.6)에 참석하였고, GESAMP 심해저광업 광미 환경문제 보고서 작성 현황을 포함, Greenpeace 및 GESAMP 동향을 파악하였다. 이후 런던의정서 당사국회의(18.11.01-11.09)에 참석하고 GESAMP 심해저광업 광미 환경문제 보고서를 입수하였다(예정).

다. 기타 국제기구

환경 NGO PEW의 심해저광업 워크숍에 참석하고 및 연구동향을 소개하였으며(18.6.12-6.14), UMC에서 선광잔류물 관련 연구결과를 소개하고 의견을 교환하였다

(18.9.10-9.14).

2. 국내·외 협력 네트워크 구축

GREENPEACE, PEW 등 환경 NGO 관련자, 국제해저기구/런던의정서 과학자 그룹과의 협력 라인을 구축하고, 정보를 교환하였다. 국내 기술교류회 개최(2018. 9. 13)로 폐기물 처리기술관련 협력 라인을 구축하고, 기술교류회 개최를 통해 폐기물처리기술 관련자에게 연구내용을 소개하고 처리기술 개발을 위한 정보교류 네트워크를 구성하였다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

1. 정량적 성과

구분		달성 목표(건)	달성(건)	달성도(%)	
과학적 성과	논문	mrnIF 81점 이상	1		
		mrnIF 61-80			
		mrnIF 41-60	1		
		mrnIF 40점 이하	3	4	
		KCI	1		
		소계	5	5	100%
	저서	국제저서			
		국내저서			
		국제편저			
		역서 등			
소계					
기술적 성과	특허	국제특허 출원			
		국제특허 등록			
		국제특허 추가등록			
		국내특허 출원	1	2	100%
		국내특허 등록			
		확산 소프트웨어 등록	1	1	100%
기타 기술적 성과	자료획득	현장 환경 자료 (정점 수)	10	25	100%
		광종/입자크기별 생태영향자료	2	2	100%
	국내외 정보교류	심해저광업 관리 관련 국제회의 참석	2	4	100%
		정화처리 기술교류회 주최	1	1	100%
	기타 기술적 성과	선광잔류물 표준시료 제작 (종류)	4	6	100%
		처리공정 요소도출	1	1	100%
경제적 성과	기술료	기술이전 성과			
사회적 인프라	홍보활동	연구결과 홍보	1	1	100%
	대외활동	외부 세미나 등	2	4	100%
계	-			100%	

2. 정성적 성과

해양광물자원의 개발 시 발생하는 광미의 처리와 관련하여, 현장 독성실험, 광미 오염물질 파악, 현장생물 배양, 환경영향 평가, 선광기술 연구를 수행하였다. 많은 분야가 세계 최초로 수행되는 연구로, 향후 경쟁력 있는 연구성과의 창출이 기대된다. 또한 해양 선광잔류물의 연구에 7개 분야가 협력 참여하는 다학제적 기틀을 마련하였다는 의미가 있다. 최초 연구의 한계를 극복하기 위한 다양한 연구의 수행을 통해 현 연구의 문제점을 파악하고 향후 연구방향을 정립할 계획이다. 주목할 만한 성과로 현장 생물인 요각류와 미세조류 각 1종을 대상으로 독성실험이 일부 이루어졌으며, 특히 분리가 까다로운 외양성 미세조류 1종이 현재 실험실에서 배양/유지 중에 있어 향후 이를 이용한 다양한 독성평가가 기대된다. 또한 국내·외 관련 정화기술 현황 조사 결과, 정화 기술 기초 실험 결과 및 정화 처리 기술 공정 주요 설계 요소를 도출하였다.

제 2 절 대외기여도

1. 기술적 측면

본 연구과제는 새로운 산업 영역 개척이라는 국가정책목표를 달성하고 확보된 기술을 타 분야로 파급시킴으로써 국가과학기술력을 강화할 수 있는 좋은 사례이다. 우선적으로 해저광물자원 선광잔류물 관리 법제화에 따른 현 개발기술의 공백(친환경적 선광 및 잔류물 처리/저감 기술)을 극복함으로써 심해저광업 산업화를 실현하고 국가 산업발전에 기여할 수 있다. 해저광물자원 선광잔류물에 대한 규정은 육상 광업이나 연근해 해저자원의 개발에 따른 폐기물의 방류에 대한 규제로 확대될 수 있어, 국내외적으로 큰 파급효과가 예상된다. 또한 환경과피와 종다양성보호에 대한 국제적 관심증대로, 본 사업을 통해 확보될 위해성/독성도 분석 및 환경영향평가 기술은 환경 관련 응용분야에 파급효과가 클 것으로 기대된다. 해저광물자원 선광잔류물 연구는 국제해저기구의 요구뿐만 아니라

전지구적 환경보전 프로그램과의 밀접한 연계가 필수적이기 때문에 친환경 기술개발을 급격히 발전시킬 수 있는 원동력을 제공한다. 대양/극한환경 탐사 및 해양환경 보호 연구 기반 구축으로 과학기술연구 선진국 도약의 기회를 제공할 것으로 기대되며, 사업을 통해 확보한 다양한 과학적/기술적 자료는 대양의 효율적 이용 및 관리체계 구현에 활용될 수 있다.

2. 경제·산업적 측면

국제기구와 관련하여 이해단체는 해저광물자원 개발 시 해양환경보호를 핵심 이슈로 선정하고 있으므로, 해양환경보호 기술은 미래의 먹거리 창출로 연계된다. 심해저 광물의 상업 생산에 대비한 원천기술 제공은 전략금속자원의 장기적이고 안정적인 자원수급에 기여할 수 있다. 또한 미 연구분야인 해저자원 선광 및 선광 잔류물 관리 기술 확보로 관련 시장을 선점하고 수출할 수 있다. 개발이 예상되는 오염물 분석/추적기술, 환경영향평가 기술, 생물/환경 위해성평가기술, 오염물 저감/처리기술 등은 해양환경보호에 대한 관심증대로 시장성이 점차 확대될 것으로 예상된다. 선광잔류물에 함유된 오염물질 정화(저감/처리) 기술은 원양의 선박 등 심해 채광 현장의 해상에서 적용될 기술로, 실제 처리기술을 적용하기 위해서는 해양의 특성에 적합하도록 설치 공간, 인프라(전기, 용수 등) 및 용량의 제한을 극복할 수 있는 처리 시스템이 필요하다. 현재까지 국내·외 직접 관련된 정화기술은 보고된 사례가 없으므로, 상기 기술을 개발할 경우 세계적으로 관련된 새로운 환경시장 진출 및 일자리 창출 등 상당한 파급효과가 예상된다. 뿐만 아니라 해저자원 유가금속의 회수 극대화 및 방류 잔류물 독성도 최소화를 통해 해저자원개발의 경제성을 향상하고 환경비용을 절감할 수 있다. 연구결과는 미래 해양자원 확보 및 환경 관련 기술 연구개발에 대한 전략적 중요성을 제고하고, 산업동력이 취약한 우리나라 산업구조에 새로운 동력원을 창출하는 데 기여할 것이다.

3. 사회적 측면

해저광물자원 선광 잔류물 연구는 환경보전 프로그램 및 국제 규범에 부합되며, 관련 환

경 친화적 기술을 발전시킬 수 있는 원동력을 제공한다. 해저광물자원의 개발 가시화로 국제기구와 관련 환경단체는 개발에 따른 해양환경보호를 핵심 이슈로 다루고 있으며, 이 연구를 통해 개발될 환경 친화적 기술은 향후 심해저 광업에 우호적인 분위기를 조성할 것으로 기대된다. 해저광물자원 선풍잔류물 연구는 국제해저기구의 요구뿐만 아니라 전지구적 환경보전 프로그램과도 밀접히 연계되며, 환경보존국으로서 국가위상을 제고할 수 있다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1단계 연구사업 성과물을 기초로 후속 연구사업 및 2단계 R&D 사업을 창출할 계획이다. 본 연구과제의 결과는 해양수산부 R&D로 추진예정인 “해저광물개발 선풍잔류물 처리/저감기술 개발사업”의 개발을 위한 자료로 활용될 것이다. 실험실 배양에 성공한 식물 플랑크톤은 향후 본 연구의 다양한 조건 하 생물독성 실험에 활용하고, 장기적으로는 표준 독성실험 생물로 개발할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 도출된 정화 후보 기술을 기초로 2단계 R&D 사업에서는 실제 현장 적용 가능한 정화 기술을 개발하고 상용화 및 기술이전을 추진하고자 한다. 나아가 해저광물자원 이외의 타 육상 및 해양기원 오염물의 분석/추적, 환경영향평가, 생물/환경위해성 평가, 저감/처리에도 결과를 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

한편 선풍잔류물의 국제 관리 규정 제정이 예상되는 바, 본 과제의 연구개발결과는 앞으로의 전략적 대응을 위한 기초자료로 기능한다. 더불어 향후 심해저광물자원 개발권 획득을 위해서도 환경보존 방안 수립이 필요하므로, 선풍잔류물 배출 축소와 오염물질 저감 등 환경 충격요인을 최소화는 방안을 제시함으로써 개발권 획득을 위한 준비 자료로 활용할 계획이다.

제 6 장 참고문헌

- 김영기 등 (2016). 지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발: 피복 및 현장 처리기술, 해양수산부/한국해양과학기술진흥원, 연구보고서 R&D/2011-0110
- 남철우, 박경호 (2004 5. 20). 망간단괴 제련폐기물의 특성 및 환경평가. 한국자원리싸이클링학회 2004년도 춘계임시총회 및 제23회 학술대회 자료집, 45-49.
- 한국지질자원연구원 (2011). 고구배 자력분리를 이용한 중금속 오염토양복원기술 개발. 환경부
- 해양수산부 (2018). 해양오염퇴적물 조사 및 정화복원 범위 등에 관한 규정, 해양수산부 고시 제2018-15, 별표 1. 유해화학물질 관련 평가항목, 기준농도 및 산출방식
- Choi D. H., An S. M., Chun S., Yang E. C., Selph K. E., Lee C. M., and Noh J. H. (2016). Dynamic changes of photosynthetic picoeukaryotes composition in the Northwestern Pacific Ocean revealed by high-throughput taq sequencing of plastid 16S rRNA gene. *FEMS Microbiology Ecology* 92, fiv170
- Choi D. H., An S. M., Yang E. C., Lee H. W., Shim J., Jeong J., and Noh J. H. (2018). Daily variation in the prokaryotic community during a spring bloom in shelf waters of the East China Sea. *FEMS Microbiology Ecology* 94, fiy134
- Choi, H. S., Kang, J. S., Chang, S. W., Koh, S. M., & Um, I. K. (2007). Shattering ratio of manganese nodule and physical properties of powdered manganese nodule and sea bottom sediment. *Journal of the Mineralogical Society of Korea* 20, 277-287.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., and Galloway, T.S. (2013). Microplastic ingestion by zooplankton. *Environmental Science and Technology* 47, 6646-6655.
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., and Richer-Lafleche M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1-31.
- Egelhoff, W.F., McMichael, R.D., Dennis, C.L., Stiles, M.D., Johnson, F., Shapiro, A.J.,

- Maranville, B.B., and Powell, C.J. (2006). Soft magnetic layers for low-field-detection magnetic sensors. *Thin Solid Films* 505, 90-92.
- Hong, G.H., Park, Y.A., and Lee, K.W. (1983). Partitioning of heavy metals in sediments from Jinhae bay, Korea. *The Journal of the Oceanological Society of Korea* 18, 198-207.
- Horobin, R.W., and Kiernan J.A. (2002). Conn's biological stains: A handbook of dyes, stains and fluorochromes for use in biology and medicine. (10th Ed) BIOS Scientific Publishers, Oxford.
- Igarashi, S., Nomura, N., Mishima, F., Akiyama, Y., and Nishijima, S. (2014). Study on magnetic separation for decontamination of cesium contaminated soil by using superconducting magnet. *Physica C: Superconductivity* 504, 144-147.
- Kim, J. E., Kim, J-J., and Kim, Y. H. (2014). Concentrating effect of heavy metals from heavy metal contaminated soil by magnetic separation. *Journal of the mineralogical society of korea*, 27, 311-320.
- Magiera, T., Strzyszcz, Z., Kapicka, A., and Petrovsky, E. (2006). Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. *Geoderma*, 130, 299 - 311.
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., and Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials* 285, 419-435.
- Marie D., Partensky F., Jacquet S., and Vaultot D. (1997) Enumeration and cell cycle analysis of natural populations of marine picoplankton by flow cytometry using the nucleic acid stain SYBR Green I. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 186 - 93.
- Mulligan, C.N., Young, R.N., and Gibbs, B.F. (2001a). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* 85, 145-163.
- Mulligan, C.N., Young, R.N., and Gibbs, B.F. (2001b). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193-208.

- Nam, C. et al. (2014). 2013 Development of Smelting Technology for Deep-Sea Mineral Resources. R&D Report
- Oberteuffer, J. A. (1974). Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications. *IEEE Transactions on Magnetics* 10, 23-228.
- Rikers, R. A., Rem, P., and Dalmijn, W. L. (1998). Improved method for prediction of heavy metal recoveries from soil using high intensity magnetic separation (HIMS). *International Journal of Mineral Process*, 54, 165-182.
- Sierra, C., Martínez-Blanco, D., Jesús A. B., and Gallego, J. R. (2014). Optimisation of magnetic separation: A case study for soil washing at a heavy metals polluted site. *Chemosphere* 107, 290-296.
- Souza, E.C., Vessoni-Penna, T.C., and Oliveira, R.P.D.S., (2014). Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: An overview. *International Biodeterioration and Biodegradation* 89, 88-94.
- Tucker, P. (1994). Modelling wet high intensity magnetic separation: A case study. *Minerals Engineering* 7, 1281-1300.
- Usui, A. (2010). 해저광물자원, 미이용 희소금속의 탐사와 개발(Korea edi.). Ohmsha Ltd. and CIR Communication Copyright
- Wang, S., and Mulligan, C.N. (2009). Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings. *Process Biochemistry* 44, 296-301.
- Yamazaki, T., Tsurusaki, K., & Handa, K. (1991). Discharge from manganese nodule mining system. In The First International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers.
- Yoon, C. H., Kim, J., Park, H., & Yoo, K. (2015). The distribution of particle size and composition of manganese nodule comminuted during lifting. *Geosystem Engineering* 18, 348-352.

표 목 차

- Table 3.1.2.1. Sampling locations in East Pacific Ocean
- Table 3.1.2.2. TV-Grab sampling locations in Central Indian Ocean
- Table 3.1.2.3. Rock dredge sampling locations in Central Indian Ocean
- Table 3.1.3.1. Locations of CTD casts in the East Pacific Ocean
- Table 3.1.3.1. Locations of CTD casts in the Central Indian Ocean
- Table 3.2.1.1. Comparison of mean concentrations of trace metals by different sizes of manganese nodule and sulfide minerals
- Table 3.2.1.2. Percentage of $<20 \mu\text{m}$ and $<8 \mu\text{m}$ particles among $<64 \mu\text{m}$ particles
- Table 3.2.2.1. Information on addition experiments of mine tailing residuals
- Table 3.2.2.2. LC10, LC50, 95% confidence intervals (CIs) and no observed effect concentration (NOEC) for *Tigriopus japonicus* exposed to hydrothermal mineral deposit particle and the leachate from the deposit.
- Table 3.2.4.1. Related remediation technologies in Korea (Effective patent registration)
- Table 3.2.4.2. Main composition of sample determined by XRF
- Table 3.2.4.3. Content of total carbon and total organic carbon
- Table 3.2.4.4. Domestic environmental standards for marine sediment remediation
- Table 3.2.4.5. Results of FE-SEM and EDS
- Table 3.2.4.6. Magnetic susceptibility of sample (unit. 10^{-5} SI)
- Table 3.2.4.7. Magnetic susceptibility of MSP and R fraction in sample (unit. 10^{-5} SI)
- Table 3.2.4.8. Magnetic susceptibility of sample depending on particle size
- Table 3.2.4.9. Magnetic susceptibility of the particles of manganese nodule (unit. 10^{-5} SI)
- Table 3.2.4.10. The concentrations of major elements of MSP and R particles separated from manganese nodules (unit. Wt%).
- Table 3.2.4.11. Cargo loading and transportation standards of Korea
- Table 3.2.4.12. Characteristics and main functions of each modular facilities (Need to optimize depending on characteristics of target materials)

그림 목차

- Figure 2.1.3.1. Korean exploration rights for submarine mineral resources
- Figure 3.1.1.1. Map of the navigation route and exploration areas of KODOS18-01 cruise
- Figure 3.1.1.2. Bathymetry map and sampling locations (KODOS18-01)
- Figure 3.1.1.3. Overview of the exploration areas of CIR2018 cruise
- Figure 3.1.1.4. Detailed map of each exploration area and the sampling locations (CIR2018)
- Figure 3.1.2.1. Locations and representative images of samples acquired by TV-Grab
- Figure 3.1.2.2. Locations and representative images of samples acquired by rock dredge
- Figure 3.1.2.3. Profiles of picophytoplankton abundances obtained in the manganese nodule mining site of the East Pacific Ocean
- Figure 3.1.2.4. Profiles of picophytoplankton abundances obtained in the manganese nodule mining site of the East Pacific Ocean
- Figure 3.1.2.5. Profiles of picophytoplankton abundances, chlorophyll a and prokaryotic abundances obtained in the massive sulfide deposit site of the Indian Ocean
- Figure 3.1.2.6. Microalgae isolated from the survey of KODOS18-01.
- Figure 3.1.3.1. Vertical profiles of dissolved total Cr, Mn, Fe concentrations in seawater from East Pacific Ocean
- Figure 3.1.3.2. Vertical profiles of dissolved total Co, Ni, Cu concentrations in seawater from East Pacific Ocean
- Figure 3.1.3.3. Vertical profiles of dissolved total Zn, As, Cd concentrations in seawater from East Pacific Ocean
- Figure 3.1.3.4. Vertical profiles of dissolved total Ba, Nd, Pb concentrations in seawater from East Pacific Ocean
- Figure 3.1.3.5. Vertical profiles of dissolved total Cr concentrations in seawater from Central Indian Ocean
- Figure 3.1.3.6. Vertical profiles of dissolved total Mn concentrations in seawater from Central Indian Ocean
- Figure 3.1.3.7. Vertical profiles of dissolved total Fe concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.8. Vertical profiles of dissolved total Co concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.9. Vertical profiles of dissolved total Ni concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.10. Vertical profiles of dissolved total Cu concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.11. Vertical profiles of dissolved total Zn concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.12. Vertical profiles of dissolved total As concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.13. Vertical profiles of dissolved total Cd concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.14. Vertical profiles of dissolved total Nd concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.1.3.15. Vertical profiles of dissolved total Pb concentrations in seawater from Central Indian Ocean

Figure 3.2.1.1. Standard samples for leaching and toxicity experiments by different size of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.2. Results of SEM analysis of manganese nodule and sulfide minerals by different 3 types of sizes

Figure 3.2.1.3. Comparison of mean concentrations (upper) and coefficient variance (CV; lower) for trace metals in different manganese nodule sizes

Figure 3.2.1.4. Comparison of mean concentrations (upper) and coefficient variance (CV; lower) for trace metals in different sulfide minerals sizes

Figure 3.2.1.5. Chemical composition of ground particles of manganese nodules

Figure 3.2.1.6. Chemical composition of ground particles of hydrothermal deposits

Figure 3.2.1.7. Percentage of $<64 \mu\text{m}$ particles produced under different experimental conditions

Figure 3.2.1.8. Size distribution of manganese nodule tailings ($<64 \mu\text{m}$) experimentally reproduced under different conditions

Figure 3.2.1.9. Representative results of chemical composition analysis on the experimentally reproduced manganese nodule tailings

Figure 3.2.1.10. In-situ leaching experiment scheme in East Pacific Ocean

Figure 3.2.1.11. Cr concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.12. Mn concentrations over leaching time in different sizes of manganese

nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.13. Fe concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.14. Co concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.15. Cu concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.16. Zn concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.17. As concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.18. Mo concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.19. Cd concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.20. Ba concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.21. Nd concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.22. Pb concentrations over leaching time in different sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure. 3.2.1.23. In-situ leaching experiment scheme in Central Indian Ocean

Figure 3.2.1.24. Cr concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.25. Mn concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.26. Fe concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.27. Co concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.28. Ni concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.29. Cu concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.30. Zn concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.31. As concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.32. Mo concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.33. Cd concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.34. Ba concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.1.35. Pb concentrations over leaching time in different amounts and sizes of manganese nodule and sulfide minerals

Figure 3.2.2.1. Pictures showing incubation system during the addition experiments of surface (left) and 1000 m (right) seawater samples

Figure 3.2.2.2. Changes of Fm after addition of various amount of Manganese nodule powder with a size of $< 20 \mu\text{m}$

Figure 3.2.2.3. Changes of Fm after addition of various amount of Manganese nodule powder with a size between 20 and $60 \mu\text{m}$

Figure 3.2.2.4. Comparison of F0 values before (upper panels) and after (lower panels) filtration through $3 \mu\text{m}$ membrane filter in the $< 20 \mu\text{m}$ manganese nodule powder addition experiment

Figure 3.2.2.5 Changes of Fm after addition of various amount of sulfide deposit powder with a size of $< 20 \mu\text{m}$

Figure 3.2.2.6. Changes of Fm after addition of various amount of sulfide deposit powder with a size between 20 and $60 \mu\text{m}$

Figure 3.2.2.7. Effects of crushed ore powder on picophytoplankton abundances

Figure 3.2.2.8. Various zooplankton species from Pacific Ocean stained with Neutral red. (A) copepods; (B) hyperiid sp.; (C) chaetognath; (D) euchaetid sp.; (E) amphipod; (F) copepods.

Figure 3.2.2.9. Survival rate of zooplankton (Pacific ocean) exposed to manganese nodules

Figure 3.2.2.10. Survival rate of zooplankton (Indian ocean) exposed to manganese nodules

Figure 3.2.2.11. Morphology of *Fragilariopsis doliolus* in the light microscope. Live materials (A), Acid cleaned materials (B). Scale bar = $10 \mu\text{m}$.

Figure 3.2.2.12. Growth curve of *Fragilariopsis doliolus* by temperature and salinity

Figure 3.2.2.13 Experimental scheme for bioassay (left) and six wells culture plates containing nodule particles and leachate (right).

Figure 3.2.2.14. Manganese nodule particles (arrowheads) ingested by three zooplanktons. Cyclopoid copepod *Oncaea venusta* (left), calanoid copepod *Euchaeta indica* (center), ostracod *Vargula hilgendorfii* (right).

Figure 3.2.2.15. Changes in the survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) for 12 days.

Figure 3.2.2.16. The survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) on day 11.

Figure 3.2.2.17. Changes in the hatching rate of adult females of *Oncaea* sp. exposed to manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) for 4 days (left) and the hatching rate on day 3 (right).

Figure 3.2.2.18. Changes in the survival percentage of adult females of *Oncaea* sp. exposed to the leachates from manganese nodule powders (A, <20 μm ; B, 20–63 μm ; C, 63–2,000 μm) of different concentrations (10%, 50% and 100%) for 12 days.

Figure 3.2.2.19. Changes in the hatching rates of adult females of *Oncaea* sp. exposed to two leachates (leaching for 5 and 10 days, L5 and L10, respectively) from the manganese nodule particles (<20 μm) for 4 days (left) and on day 3 (right).

Figure 3.2.2.20. Exposure–response curves describing the survival of *T. japonicus* adult male exposed to different concentration of hydrothermal mineral deposits with stirring for 12, 24, 48, 72 and 96 hours. Value represent mean for three different results.

Figure 3.2.2.21. Exposure–response curves describing the survival of *T. japonicus* adult male exposed to different concentration of leachate from hydrothermal mineral deposits with stirring for 12, 24, 48, 72 and 96 hours. Value represent mean for three different results.

Figure 3.2.2.22. Culture of *F. doliolus* in the vertically rolling equipment.

Figure 3.2.2.24. Effect of particle (left) and leachate (right) of manganese for *Fragilariopsis doliolus*.

Figure 3.2.2.25. Particle level and its effect of *Fragilariopsis doliolus*. (a) control, (b) 0.2 g/l, (c) 0.4 g/l, (d). 0.6 g/l, (e) 0.8 g/l, (f) 1.0 g/l.

Figure 3.2.3.1. Preliminary procedure of ore–dressing of hydrothermal deposits

Figure 3.2.3.2. Mineralogy of concentrate, middlings, and tailings estimated by XRD

Table 3.2.3.1. Chemical composition of concentrate, middlings, and tailings determined by XRF

Figure 3.2.4.1. Commercial remediation treatment plant (Ex.: particle separation(left), wastewater treatment(right))

Figure 3.2.4.2. Domestic patent registration flow depending on year

Figure 3.2.4.3. Current status of related remediation treatment technologies

Figure 3.2.4.4. Number of patents at each remediation treatment field

Figure 3.2.4.5. Various type of heavy metal bonding

Figure 3.2.4.6. Feasibility of particle separation depending on facilities

Figure 3.2.4.7. Applicability of chemicals as a solvent at each heavy metal bonding

Figure 3.2.4.8. Flow of deep-sea mining (Chi, S.B. et al., 2018)

Figure 3.2.4.9. Concept of development plan for the remediation of deep-sea mine tailings

Figure 3.2.4.10. 30 min. after stop stirring ($>63 \mu\text{m}$, $20\text{--}63 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$)

Figure 3.2.4.11. 30 min. after stop stirring ($> 63 \mu\text{m}$, $20\text{--}63 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$)

Figure 3.2.4.12. Change of color depending on concentration of particle, higher than $63 \mu\text{m}$ (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

Figure 3.2.4.13. Change of color depending on concentration of particle, $20\text{--}63 \mu\text{m}$ (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

Figure 3.2.4.14. Change of color depending on concentration of particle, less than $20 \mu\text{m}$ (0, 10, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 mg/l)

Figure 3.2.4.15. Material structure of sample depending on particle size

Figure 3.2.4.16. Results of FE-SEM and EDS at each sized sample

Figure 3.2.4.17. Mapping results of sample ($63\text{--}2,000\mu\text{m}$) determined by EPMA

Figure 3.2.4.18. Example of ferromagnetism (magnetic dipole moment)

Figure 3.2.4.19. Example of paramagnetism (magnetic dipole moment)

Figure 3.2.4.20. Example of anti-ferromagnetism (magnetic dipole moment)

Figure 3.2.4.21. Example of ferrimagnetism (magnetic dipole moment)

Figure 3.2.4.22. Example of magnetic hysteresis curve

Figure 3.2.4.22. Typical magnetic hysteresis curve and magnetization degree of ferromagnetic materials (Egelhoff et al., 2006)

Figure 3.2.4.23. Results of magnetic properties of sample (higher than $63 \mu\text{m}$)

Figure 3.2.4.24. Results of magnetic properties of sample ($20\text{--}63 \mu\text{m}$)

Figure 3.2.4.25. Results of magnetic properties of sample (less than $20 \mu\text{m}$)

Figure 3.2.4.26. Seminar for gather opinion of experts

Figure 3.2.4.27. Example of heavy metal removal using bio-surfactants (Wang and Mulligan, 2009)

Figure 3.2.4.28. EPMA-1720 (SHIMADZU)

Figure 3.2.4.29. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (63-2000 μm)

Figure 3.2.4.30. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (20-63 μm)

Figure 3.2.4.31. Mineral characterisation by EPMA-mapping analysis of manganese nodule particles (<20 μm)

Figure 3.2.4.32. Magnetic susceptibility measurement instruments (MS2, Bartington)

Figure 3.2.4.33. The permanent magnet used for the separation of manganese nodule particles and measuring the strength of the magnet

Figure 3.2.4.34. Magnetic separation of MSP from manganese nodule particles by a permanent magnet

Figure 3.2.4.35. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), (S4800, HITACHI)

Figure 3.2.4.36. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual MSP particle from manganese nodules (63-2000 μm)

Figure 3.2.4.37. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual R particle from manganese nodules (20-63 μm)

Figure 3.2.4.38. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual R particle from manganese nodules (< 20 μm)

Figure 3.2.4.39. SEM-EDX spectrum and results of elemental analysis and EDS mapping analysis for an individual MSP particle from manganese nodules (<20 μm)

Figure 3.2.4.40. Conceptual model of deep-sea mining vessel (Length 265.1 m, Width 42 m)

Figure 3.2.4.41. Example of modular device transportation by trailer

Figure 3.2.4.42. Flow of modular remediation treatment for marine sediments (Case)

Figure 3.2.4.43. Basic concept of process design for modular remediation treatment of deep-sea mine tailings

Figure 3.2.4.44. Basic concept of P & ID

Figure 3.2.4.45. Basic concept of layout

주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.